

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

1. It is the approach of removing a pollutant from the front face of a work piece, and using as a clean substrate. Step which generates a stationary and the uniform glow-discharge plasma in one atmospheric pressure (760mmHg) or the atmospheric pressure around it, The plasma washing approach by which it is including [ the step which is made to expose said work-piece front face which has said pollutant to predetermined time amount and said generated plasma, removes this pollutant, and gives said clean substrate ] characterized.
2. Said plasma is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being generated in one atmospheric pressure.
3. Said plasma is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being generated in the atmospheric pressure of the range of 10mmHg (10torr) - 15,000mmHg (20bar).
4. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including further the step which generates said plasma using a radio frequency power supply.
5. Said approach is the plasma washing approach according to claim 4 characterized by including further the step which operates said radio frequency power supply on the frequency of 100Hz - 30kHz.
6. Said approach is the plasma washing approach according to claim 5 characterized by including the step which generates the plasma which said radio frequency power supply is operated and has 1-12 kilovolts [/cm ] (kV/cm) electric field further.
7. Said approach is the plasma washing approach according to claim 5 characterized by including the step which generates the electric field for catching ion, without operating said radio frequency power supply and catching an electron in it further.
8. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including further the step which generates said plasma using a microwave power source.
9. Said plasma is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being generated in air.
10. Said plasma is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being generated in the gas chosen from the group which consists of rare gas of the mixture of gas with helium, neon and an argon, a dinitrogen oxide, a carbon dioxide, nitrogen, and those mixture of gas and oxygen.
11. Said pollutant is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being chosen from the group which consists of a reactant with a hydrocarbon, an oil, an oxide, a pathogenic microorganism, a joint monomolecular film, and oxygen etc.
12. Said work piece is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by being chosen from the group which consists of a metal, plastics, a polymer, paper, a thin metal plate, and a thin film.
13. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including further the step which gives further the substrate sterilized [ was removed and ] and sterilized [ pollutant / the front face to / said ] in said work piece.
14. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including the step which it covers [ step ] to said washed substrate and combines this covering with the this washed

substrate by the improved adhesion force further.

15. Said covering is the plasma washing approach according to claim 14 characterized by being chosen from a coating, adhesives, and the group that consists of a layer by which electroplating was carried out.

16. Said washed substrate is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by the distilled water contact angle of property-growth possibility measured by the fixing waterdrop trial showing less than 10 degrees.

17. Said work piece is a flat work piece. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including further the step which generates said plasma between the parallel electrode plates of a lot.

18. The plasma washing approach according to claim 17 characterized by one of the electrode plates of said lot being said work piece.

19. Said approach is the plasma washing approach according to claim 17 characterized by including further the step which supports said work piece between said parallel electrode plates.

20. Said work piece is an electric conduction object. Said approach is the plasma washing approach according to claim 19 characterized by including the step which impresses bias to this work piece relatively [ electrode / said ] further.

21. Said work piece is an electric conduction object. Said approach is the plasma washing approach according to claim 19 characterized by including the step which grounds this work piece relatively [ electrode / said ] further.

22. Said work piece is the plasma washing approach according to claim 19 characterized by being an electric insulator.

23. Said work piece is an electric conduction object which has a three-dimension-configuration. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including the step which makes said plasma generate further between said work piece which plays the role of the 1st electrode, and the 2nd electrode formed as a mold (mold) image corresponding to the configuration of this work piece.

24. Said Work Piece is Three-Dimension-Configuration. Said Approach Furthermore, the step which generates the plasma using the mold image which has one insulated front face which was equipped with two or more strip electrodes for connecting with a plasma production power source while having the configuration corresponding to the configuration of this work piece, The plasma washing approach according to claim 1 characterized by including the step to which said work piece is exposed towards said plasma generated by said mold image.

25. Said approach is the plasma washing approach according to claim 1 characterized by including the step which encloses said plasma and said work piece into the protection wall for accepting plasma production gas in a further predetermined atmospheric pressure.

26. The washed substrate which is characterized by being washed according to the plasma washing approach according to claim 1.

27. The washed substrate according to claim 26 which is characterized by sterilizing the front face.

28. The washed substrate according to claim 26 which is characterized by the front face being a microelectronics component.

29. The washed substrate according to claim 26 which is characterized by giving bond covering chosen as the front face from a coating, adhesives, and the group that consists of a layer by which electroplating was carried out.

30. It is Equipment for Removing Pollutant from Work-Piece Front Face, and Offering Washed Substrate. While Accompanying Electrode Which Became Group In the gas located between these electrodes, it can act in one atmospheric pressure (760mmHg) or the atmospheric pressure around it. The plasma cleaner characterized by having a power source for removing said pollutant from said substrate front face located between said electrodes for generating a stationary and the uniform glow discharge plasma.

31. Said equipment is a plasma cleaner according to claim 30 characterized by having connected said power source and said electrode and having a matching circuit network for aiming at adjustment with

the impedance of this power source, and the impedance of this electrode further.

32. Said power source is a plasma cleaner according to claim 30 characterized by being a radio frequency power supply.

33. Said radio frequency power supply is a plasma cleaner according to claim 32 characterized by vibrating on the frequency of the range of 30kHz from 100Hz.

34. The plasma cleaner according to claim 33 characterized by generating the plasma which said radio frequency power supply and said electrode unite, and has the electric field of the range of 1-12 kilovolts (kV/cm)/cm on the strength.

35. The plasma cleaner according to claim 33 characterized by generating the electric field for catching ion, without said radio frequency power supply's and said electrode's uniting, and catching an electron in it.

36. Said power source is a plasma cleaner according to claim 30 characterized by being a microwave power source.

37. Said work piece is a flat work piece. Said electrode is a plasma cleaner according to claim 30 characterized by being an parallel electrode plate.

38. One of said the electrodes is a plasma cleaner according to claim 37 characterized by being said work piece.

39. Said equipment is a plasma cleaner according to claim 37 characterized by having further a means to support said work-piece BISU, between said parallel electrode plates.

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

The surface washing installation by the glow discharge plasma in atmospheric pressure, and field of the washing approach invention This invention relates to the equipment and the approach for washing the front face containing a metal or plastics in a clean level higher than the conventional solvent, an acid bath, or a cleaning agent. Especially this invention relates to the surface washing technique for washing a front face using the active species from the glow discharge plasma which can act with atmospheric pressure.

Background of invention It is found out that it is possible to offer much industrial application from those [ other ] from which the cleanliness of a reinforcement [ that / the substrate for having the front face like rust proofing by which electroplating was carried out, and / of the layer by which electroplating was carried out ] front face [ by which plasma washing was carried out ] adhesive property, an adhesive property [ reinforcement / front face / of a coating ], glued connection nature [ reinforcement / that / of front faces ], and a front face including surface sterilization is one element. According to an operation of the plasma washing processing in atmospheric pressure, the need over the vacuum system which cost requires, batch processing which accompanies the low voltage glow discharge which is recognizing current existence, and the plasma treatment used industrially is lost.

In physical science, the gas ionized partially [ the vocabulary the "plasma" ], or on the whole is meant, and this is also sometimes called "the 4th condition of the matter." The industrial plasma described below was ionized partially and consists of ion, an electron, and a neutral kind. This matter condition is made by a hot or strong direct current (DC) or radio frequency (RF:radio frequency) electric field.

The high brightness plasma of a high energy consistency is represented with a star, nuclear explosion, a plasma torch, and an electric arc. The glow discharge plasma of a middle energy density is made with the free electron activated by impressed DC or RF electric field, and causes dispersion with a neutral molecule. Of dispersion with a neutral molecule, energy moves to a molecule or ion and various active species (active species), such as photons (ultraviolet rays, light, etc.), an excited atom and a molecule, an unstable thing, an individual atom, a free radical, a molecule fragment, a monomer, an electron, and ion, are formed. These active species have a number or dozens of eV energy (movement), or are in an excitation energy condition to that extent. (1eV is equivalent to about 11,600-degree kelvin absolute temperature.) This is quite higher than the chemical binding energy for example, accompanying chemical washing processing. These active species can form a medium with energy higher than that for plasma washing of the twist which can reach by low chemical washing processing of energy after that more (the monomolecular film and contamination of a contaminant which were strongly combined by the front face can be removed more effectively in this way). Use with a low pressure and atmospheric pressure is possible for low brightness plasma of low power, such as dark discharge and a corona, to the surface treatment of various materials. However, since it is a low energy density in comparison, corona discharge will only change many surface characteristics of a material merely comparatively gently, if it merely becomes so much.

Generally, the power flux density cannot satisfy use of the corona discharge in surface washing from a

low thing. Moreover, use of suitable filament discharge of a mean power consistency is unsatisfying from the effectiveness being non-uniformity. Use of an arc or a plasma torch is not a satisfaction \*\*\* thing, either. The reason is that the energy density is fully high for damaging many processing materials.

In many application, although the glow discharge plasma can offer sufficient active species to bring forth important effectiveness on the average, it does not have such brightness high enough that a processing front face is damaged. However, probably, one should notice the old glow discharge plasma generally generated fully in the low voltage force or imperfect vacuum environments (for example, 10 etc. torrs or less etc.). From this, a vacuum system use with batch processing, and expensive purchase and maintenance of a processing material is needed.

The essential description of this invention is becoming possible to carry out plasma washing of the front face in atmospheric pressure. This is preferably attained in atmospheric pressure using the uniform glow discharge which can be acted in the suitable plasma power flux density which offers sufficient brightness of active species, without damaging a processing front face. Generally in atmospheric pressure, the technique of making the low plasma of moderate high power flux density generating is known. Such plasma can be generated using the uniform glow discharge plasma reactor in atmospheric pressure. This glow discharge plasma reactor is indicated by U.S. Pat. No. 5,387,842, U.S. Pat. No. 5,403,453, U.S. Pat. No. 5,414,324, the U.S. application 08th / No. 068 or 739 (May, 1993 28 applications), and the U.S. application 08th / No. 254 or 264 (June, 1994 6 applications). When these contents quote in each (the whole), some of these specifications shall be made.

The purpose and outline of invention Since it explained above, the main purposes of this invention are to provide the equipment and the approach for carrying out plasma washing using the uniform glow discharge plasma with front faces, such as a metal, plastics, paper, and other materials, in various atmospheric pressures containing atmospheric pressure.

Moreover, the purpose of this invention is also offering the front face which has higher cleanliness and by which plasma washing was carried out, when it is measured by standard waterdrop and the contact angle test rather than it can do in the conventional washing processing containing a solvent, a cleaning agent, an acid bath, stirring, or ablation.

Moreover, the purpose of this invention is also offering the front face where adhesive properties', such as a coating's, adhesives', a film's, and electroplating covering, have been improved greatly and by which plasma washing was carried out.

Moreover, the purpose of this invention is also offering the front face by which plasma washing was carried out for application, such as the sterilization purpose and microelectronics.

According to this invention, a stationary and the glow discharge plasma in atmospheric pressure are generated on the front face which should be washed. It is desirable to use the uniform glow discharge plasma in the atmospheric pressure generated by microwave, RF, or the low frequency RF ion trapping device. The plasma used in order to make surface washing effective can be generated in the atmospheric air in the atmospheric pressure less than [ about 1 atmospheric pressure (760mmHg) or it ] or beyond it, or other gas. This plasma can be formed by said low frequency ion trapping device, other RF, the glow discharge plasma by which microwave generation was carried out, or corona discharge (however, the comparatively long exposure time is required for the low power flux density of corona discharge). It is related with RF or the glow discharge plasma by which microwave generation was carried out besides the above, and is R.J, for example.

VIDEO marl (Vidmar, R.J.) him -- SRI project 8656 "plasma cloakroom which is the last report (1991) of (the SRI International (SRI International) in the California MENRO park (Menlo Park, C.A.)) : Air chemistry, Broadband absorption and plasma production" (Plasma Cloaking:Air Chemistry, Broard Absorption, and Plasma Generation), Mr. Y. MITSUDA (Mituda) indicated by 249-252 pages of the instrumentation study review (Rev.Sci.Instum.) No. (1989) 60 -- \*\* -- "the application () to development and its diamond composition of a new microwave torch [ Development ] of a New Microwave Plasma Torch and its Application to Diamind Synthesis", A. It is indicated by "the microwave destruction in gas (Microwave Breakdown in Gases)" of LCCCN 66-22841 (1966) by Mr.

D. Macdonald (MacDonald, A.D.).

The work piece (workpiece) which should be washed to the front face which is an electric conduction object is either of whether it is inserted between the electrode plates of the one or the plasma reactor of RF electrode plate of a plasma reactor. A work piece is whether it is made \*\*\*\*\* or to carry out bias with plasma potential. To the front face which is an electric insulator, the work piece which should be washed is exposable to the active species of the plasma by inserting it into the plasma generated between two parallel plates (it is made to expose).

If a work piece has a complicated three-dimension-configuration (for example, automobile bumper), the required plasma is generable using the mold (mold)-like image of the work piece as one electrode, and the work piece as an electrode (the 2nd) corresponding to it (if there is electrical conductivity). It is carrying out for making it face the mold image which has the front face where the useful alternative-like arrangement was equipped with the strip electrode which can use a processing front face for generating the plasma (using the low frequency ion trapping device which already made reference for example) to both an insulating three-dimension-work piece and a three-dimension-work piece with electrical conductivity. In the operation gestalt of this latter, a stationary and the glow discharge plasma in uniform atmospheric pressure are generated by the front-face top of mold with the same profile as work piece, and its upper part, and offer plasma immersion and active species to the work piece which counters. It insulates from the insulator equipped with the strip electrode parallel on that front face, or a mold image, and mold which has this same profile can be used as the electric conduction object which supports the strip electrode which separated mutually and was placed in parallel about.

The strip electrode which will be substituted if a mold image, a strip electrode, or a mold image is an insulator is connected to the antipole of a radio frequency (RF:radio frequency) power source. In order to generate the required plasma, one or more strip electrodes connected to one terminal of RF power source are pressurized relatively [ image / which has the electrical conductivity connected to another RF terminal relatively / electrodes / adjoining / one or more / strip / mold ]. RF power source has such a high electrical potential difference that it is enough to cause glow discharge on a mold image front face. About 10 kilovolts [ per cm ] local field [ / near the strip electrode ] are suitable to cause the plasma into atmospheric air.

RF power source is in low frequency comparatively to the uniform glow discharge device in which ion is trapped. The ion generated along with line of electric force in the plasma generated by inter-electrode such makes a frequency high enough that it does not have only the time amount which gives impact to one of electrodes between the half cycles of vibration along with line of electric force. However, let the frequency be a thing low enough, so that it has only the time amount which gives impact to an electrode surface or a mold image between the half cycles of vibration, without carrying out the trap of the plasma electron to the plasma. Usually, from about 100Hz, although the frequency of 30kHz is suitable, it is dependent on electric field, or an arrangement configuration and other factors. Of this device, an electron flows into an electrode, or it accumulates in a mold image front face, and the cation of the plasma is formed. In this way, formation of not the filament discharge that usually accompanies the trap of both ion and an electron but a stationary, and the uniform glow discharge plasma is attained.

Although being caught by such explanation is not its real intention, the following description is the most suitable physical processings to which active species purifies the front face exposed in practice, when the above-mentioned technique for acquiring the active species to which plasma production of [ for generating uniform glow discharge in atmospheric air, and making plasma washing effective ] was carried out is applied.

In atmospheric pressure, a material front face is covered with the monomolecular film from which the adsorbed contamination significant work 100 is reached. these monomolecular films contain the machine lubricant or the plasticizer of a hydrocarbon especially in an outside layer in the lowest layer (or) which adjoins especially a work piece including the atmospheric air or other gas from the environment where a work piece is exposed. The outermost monomolecular film is bound to the work piece very loosely, and its usual heat energy (an equivalent for a room temperature) of 0.025eV is enough in approximation to remove them generally. However, the bound energy of the adsorbed

monomolecular film increases and the value (for example, many matter 4.5eV) near the work function energy of a work piece is reached as a work-piece front face is approached.

Since the bound energy of the adsorbed monomolecular film carries out target change gradually in this way, it becomes easy to remove the outermost monomolecular film with a cleaning agent, a solvent, an acid bath, or other chemical means. However, it cannot be said that such a chemical means is enough to remove some last film and the monomolecular film restricted especially most strongly.

In the case of a metal, in the case of machine lubricant, a polymer, or plastics, such a remaining monomolecular film is a plasticizer in many cases. Only such a monomolecular film has harmful effect to surface free energy, a waterdrop contact angle, and a surface wettability. Usually, when such a monomolecular film exists, a result to which a wettability and the adhesive property on the front face of a work piece of other materials decrease is brought. the surface layer by which electroplating was carried out may exfoliate by this, a coating may exfoliate or come off, and (or) the glued connection to a front face can end in failure

Although it is generally very difficult, if several layers of these last are actually unable to be removed by the usual chemical means, the removal will become possible by using the active species which is obtained from the uniform glow discharge in atmospheric pressure and which has energy more. the energy of an excitation state which generates the kinematic temperature, the energy, the electronic light, and electronic ultraviolet rays within the plasma is in several eV order. the energy which this is equal to the bound energy of a bottom monomolecular film, and accompanies chemical species and the chemical washing approach -- \*\*\* -- it hears -- it exceeds. In this way, if the active species from the plasma is used, detergency theoretically, higher purely, than chemical preparation like [ it becomes possible to adsorb on a front face, to be a reliance many and to remove a deeper monomolecular film and is unprecedented ] will be realized. This is useful for the application which is large and improves the adhesive property of a coating, an electroplating layer, adhesives, etc. and which it is both in the sterilization purpose and microelectronics.

Easy explanation of a drawing Drawing 1 is the schematic drawing having shown the arrangement of an parallel electrode plate for washing it as one electrode using a flat work piece.

Drawing 1 a is the schematic drawing having shown the arrangement of the parallel electrode plate for washing a work piece in other operation gestalten of this invention.

Drawing 2 is the schematic drawing having shown arrangement of the parallel electrode plate for washing a work piece with the electrical conductivity inserted between flat and parallel electrode plates at \*\*\*\*\*.

Drawing 3 a is the schematic drawing having shown the parallel plate reactor for washing an electric insulator work piece in the plasma generated between two flat and parallel electrode plates.

Drawing 3 b is the schematic drawing having shown the parallel plate reactor in the alternative operation gestalt for washing an electric insulator work piece in the plasma generated between two flat and parallel electrode plates.

drawing 4 -- as the 2nd electrode -- a mold image -- using it -- a three dimension ---like (it curved) It is the schematic drawing having shown the reactor for generating the plasma near the front face of a work piece with electrical conductivity.

Drawing 5 a and drawing 5 b are the schematic drawing having shown the reactor for using the mold image with the same profile as a work piece with three-dimension-(it having curved) electrical conductivity equipped with the parallel strip electrode for generating the plasma, and generating the plasma near the front face of the work piece.

Drawing 5 c is the schematic drawing having shown the parallel plate reactor for generating the plasma using an parallel strip electrode.

Drawing 5 d is the schematic drawing showing the line of electric force made with the strip electrode parallel in the case of plasma production.

Drawing 6 a and drawing 6 b are with the mild steel front face by which plasma washing was carried out with the surface of metal washed in former, and are an elevation for comparing the contact angle and wettability.

Drawing 7 is the schematic drawing of the enclosed plasma washing system.

Detailed description This invention relates to the equipment and the approach for washing the front face containing a metal or plastics in a higher clean level rather than it can do with the conventional solvent, an acid bath, or a cleaning agent. Especially this invention relates to the surface washing technique which uses the glow discharge plasma which can act with atmospheric pressure.

The plasma is generated in the air in about 1 atmospheric pressure, or other gas. The plasma is generable also by the pressure higher than atmospheric pressure or the low pressure if needed. In case glow discharge also of the gas other than air is carried out in it, it can be used. Although such gas can contain rare gas, such as helium, neon, and an argon, with a dinitrogen oxide, a carbon dioxide, nitrogen and those mixture of gas, or the mixture of gas of them and air, it is not limited to these. Oxygen is mixable with the above-mentioned gas to 20% if needed.

According to this invention, plasma washing of the far-reaching front face in a three-dimension-work piece is possible. This work piece may be a metal, a polymer, plastics, paper, or other materials, and batch processing or the expensive vacuum system use needed by a low pressure (inside of vacuum) plasma cleaning method etc. since it can act in one atmospheric pressure or the pressure around it becomes unnecessary.

When the plasma is generated in atmospheric air, an electrode and the plasma can be exposed. in the application accompanied by a professional risk, being exposed to generation gas or the potential thing which boils other than this and is depended and for which the environment equipment dealt with by this invention or a work piece is enclosed with a defense wall is possible. For example, easy [ of the cover made from a material like the Plexiglas (brand name) sheet so that it might further fully argue below ] is carried out beforehand, and equipment and a work piece are stored there, and while minimizing risk of being based on ultraviolet rays, it becomes possible about the by-product-gas or active species harmful from an exposed region on the above-mentioned work piece leaking to stop to the minimum. Supposing it is used, the suitable entry and suitable outlet for the work piece dealt with can be established in an enclosure. When plasma gas is except surrounding atmospheric air, this enclosure plays the role of the additional function for preventing followers' medium escaping from a processing field while holding raw gas.

Drawing 1 is drawing having shown the plasma cleaner by this invention for carrying out plasma washing of the work piece. In a right end, the plasma 2 in a stationary and uniform atmospheric pressure is generated among the electrodes 3 and 4 of a lot. The front face (that is, work piece) with the electrical conductivity which should be washed plays the role of one electrode 3, and the parallel (suitable various metals and an electric conduction object were formed either) front face 4 plays a role of the piece crack. As it more fully argues below, a front face 4 can be in the mold image and \*\*\*\*\* which have [ in the case of a flat work piece ] the same profile evenly in the case of a curve-or three-dimension-work piece. it is the plasma by which the work piece was generated if needed in either on an outside front face or an inside front face (for example, inside of cavernous tubing) -- things can be carried out. For example, drawing 1 a is drawing where one of them became a work piece (electrode 3) and in which having shown equipment 1' which has the electrodes 3 and 4 of a lot. In this case, the inside front face of a work piece is washed. It is used for the susceptor of an insulator opening spacing of the electrode of a piece crack, and a work piece in this last.

At least one of the electrodes 3 and 4 of a lot is insulated (covered with dielectrics on which oxide or glass, and a flame were sprayed, such as a coating of oxide and the silicon base), and it is desirable to bar to carry out an arc. For example, the electrode 4 of the piece crack of drawing 1 a has a glass plate for an insulation.

The parallel pole 4 which has the same profile as a front face 3 and it with electrical conductivity is connected respectively at the opposite phase of the output of the radio frequency (RF) power source 5. The suitable matching circuit network 6 aims at adjustment of the impedance load of an electrode and the power source which accompanies it using the technique known well to this contractor (in order to maximize an efficient power transfer).

According to the desirable operation gestalt of this invention, in order to generate the plasma using a

low frequency ion trapping device, RF electrical potential difference must be high to inter-electrode, to about 10 kilovolts [ per cm ] destructive electric field, or atmospheric air as the destructive electric field beyond it are generable. RF electrical potential difference must also have the frequency on which not an electron but plasma ion is caught by inter-electrode. The general frequency for realizing this is in the field between about 30kHz from about 100Hz. By such approach, the cation of the plasma can be accumulated, the plasma volume can be left freely, and the semi- neutrality of bipolarity is made by the electron which can be accumulated or recombined on an electrode surface. Also when an electron is caught by inter-electrode between half cycles, the filament discharge which is not desirable occurs as a result. the case where only ion is caught -- this -- a stationary -- and -- semi- -- the neutral and uniform glow discharge plasma is formed in the RF inter-electrode on a work piece.

Drawing 2 is drawing having shown other operation gestalten about the equipment 10 by this invention for the plasma which washes a work piece. Equipment 10 is substantially equivalent to the equipment 1 of drawing 1. However, the parallel (or it had the same profile) metal electrodes 11 and 12 which became a group in this case are used, and the plasma is generated as reference was already made. A work piece 13 is located in the plasma volume 14 which progressed between two electrodes 11 and 12. A work piece 13 is whether it is grounded electrically (setting to 15), or (setting to 16) bias is impressed so that it may become suitable for a certain predetermined application in such a case. Since a work piece 13 does not play a role of one of the working electrodes any longer, equipment 10 can use the electric insulator work piece arranged suitably among the opposite electrodes 11 and 12 also for carrying out plasma washing as illustrated suitably for drawing 3 a. It is also possible to make two separated fields (for this to be able to wash both sides of two separated work pieces or the same work piece, and for thing use to be carried out if needed) for arranging the intermediate screen grounded among electrodes 11 and 12, and including the plasma as shown in drawing 3 b. The suitable means for supporting an inter-electrode work piece in the case of washing in which case is offered. Various thin metal plates and textiles, and a film are used for such a purpose (as a support), and the support chosen (in order to support a work piece) is maintained by the condition that it was fully close to the front face of an adjoining electrode so that it can avoid injuring the plasma generated (in order to process a work piece). Drawing 4 is drawing which is twisted to this invention and in which having curved or having shown other operation gestalten about the equipment 20 for carrying out plasma washing of the three-dimension-work piece. Every time the whole equipment removes the electrode which is the configuration where the profile of a work piece was met, it is equivalent to the equipment already described substantially. A work piece 21 acts on this last advantageously as one of the electrodes. The profile which met the profile of a work piece is given to the electrode 22 of a piece crack as illustrated. In this gestalt, as reference was already made, electrodes 21 and 22 are connected at the opposite phase of the output of each radio frequency (RF) power source.

Electrode 22' of the piece crack of plasma cleaner 20' (this is similar to the equipment 20 of drawing 4 in respect of others) is given with convenience sufficient as a mold image of a work piece, and meets the profile of the work piece washed as drawing 5 a and drawing 5 b are shown further. In this arrangement, a work piece 21 (for example, it curved or three-dimension-work piece) is blown with electrode 22' of the piece crack which acts as one of the electrodes again, and is in the configuration where it corresponded. Electrode 22' of a piece crack is given as an insulated front face 23, and two or more strip electrodes which separated mutually and became parallel arrange it on it. To this physical arrangement, two different versions are possible, and that each has the special feature in the method of electrical connection. In one method as shown in drawing 5 a, the insulated surface of metal 23 is connected at one phase of RF power source, and all the strip electrodes 24 are connected to juxtaposition at the phase of another side of RF power source. \*\* on which line of electric force draws an arch by this arrangement between the strip electrode 24 and a surface of metal (under the insulating layer among them) 23 -- an electrostatic bipolar configuration is formed. on the other hand, in the 2nd method as shown in drawing 5 b, surface 23' with which it insulated (electrical conductivity or electric insulation) becomes suspension -- \*\*\*\* (opened wide) -- or it is grounded -- it is that either. Moreover, the parallel strip electrode 24 is connected alternately at the opposite phase of RF power source. The bipolar electrostatic

configuration which draws an arch by this arrangement between the parallel strip electrodes 24 with which line of electric force adjoined each other and which was stabilized electrically is formed. Drawing 5 c is drawing having shown the similar application to the substrate formed as a flat plate of the strip electrode 24. The strip electrode 24 is connected to a power source 5 by different arrangement, in order to generate the plasma on a flat electrode plate.

In the operation gestalt of drawing 5 a and drawing 5 b, RF electrical potential difference is set up so highly enough that sufficient electric field to generate the plasma on the front face of a mold image are generable. This is applied like the operation gestalt of the flat plate of drawing 5 c. The electric-field level of about 10 kilovolts per cm is enough to this in atmospheric air. RF frequency is comparatively low to a low frequency ion trapping device, and it is for about 30kHz from about 100Hz. If drawing 5 d is referred to, the frequency should be so low that ion is caught on inter-electrode line of electric force between the half cycles of RF vibration. However, it should not be as high as an electron is caught similarly (at this time, filament discharge may be formed instead of the plasma of isomorphism).

It is useful to use the mold image by this invention for washing not only a simpler flat work piece but the complicated work piece which has 2 and a three-dimension-curve. The mold image for plasma washing can be used in case the complicated three-dimension--anyway work piece of an insulator or an electric conduction object is washed.

The plasma washing processing by this invention is about 1 atmospheric pressure (for example, 10 torrs (torr)).

since -- in the atmospheric air of the range to 15,000 torrs (20 bars (barr)), or other gas, the step generated with the means which described a stationary and the uniform glow discharge plasma above, or it and an equal means, and the step which exposes a work-piece front face to the active species of the plasma between suitable time amount (it is made to hit directly) are included. In this way, a hydrocarbon, an oil, an oxide, a pathogenic microorganism, the monomolecular film combined strongly and oxygen, and contaminants which react, such as some matter (or other active species), can be removed in the purpose of washing, sterilization, and junction from the material of a large number containing a metal, plastics, a polymer, a thin metal plate, a thin film, paper, etc.

If it is the exposure time for 2 or about 3 minutes, generally it is enough. it was found out as a result of such exposure that the distilled water contact angle of the property-(measured by the fixing waterdrop trial (Sessile Water Drop Test)) growth possibility of a metal is improved from about (it was shown in drawing 6 b -- as) 90 degrees to less than 10 degrees. The contact diameter of waterdrop improves similarly even about 3mm to about 10mm, or more than it. In this way, when contact falls, removing the monomolecular film combined with it brings a result of expected \*\*\*\*\* from a surface of metal, and a front face can be made so clean that it is unprecedented. Moreover, disinfectant [ outstanding ], and a coating, an electroplating layer, adhesives and the affinity that was excellent in other covering gestalten are realized.

The exposure time of a work piece is related to fluctuation of a plasma consistency (power flux density), and is adjusted by changing it. For example, a certain given cleaning effect (waterdrop contact angle) can realize the longer thing to do for time amount (from 7 minutes to 10 minutes) application, or (100mW / cubic centimeter extent) the high power-flux-density plasma by [ shorter ] carrying out time amount (for several seconds) application for the low power-flux-density plasma (1mW / cubic centimeter extent). Such a thing is dependent also on the cleanliness in the early stages of surface. That is, in order to wash a dirtier front face, it compares that it is not so dirty, either and a little long time amount is required. Applied voltage is not actually so more decisive than plasma power flux density. Generally the usual electric field are 1 to 12 kilovolts (kV/cm) (2 [ as opposed to / For example, / gas like helium ])/cm.

It is in the range of 8.5 kilovolts/cm to a gas like 5 kilovolts [ cm ] /and air.

Desirable raw gas is air (atmospheric air). The reason is that it can offer the oxidation active species for removing the adsorbed monomolecular film (pollutant common to a metal which checks many kinds of surface coating, adhesion, and association) which cost does not start but consists of the machine oil of a hydrocarbon. What something evaporates can be used similarly if needed. In many cases, the gas

containing the mixture of gas of oxygen and oxygen or an oxygen molecule is the most effective. However, when the matter for which the adsorbed monomolecular film needs the active species of other classes is included, other raw gas is suitable. For example, if reduction air is required to remove the existing monomolecular film, hydrogen or other reducing gas can be used. If it is profits-like [ for there to be no chemical activity on the other hand ], helium or other rare gas will be used.

Drawing 7 is drawing having shown the gestalt of operation of the plasma cleaner 25 by this invention for using the active species obtained from gases other than the air in atmospheric air, and washing a work piece 26. Equipment 25 is substantially equivalent to the equipment 10 of drawing 2. However, the field which contains electrodes 11 and 12 in this case is surrounded in the suitable enclosure 27 for shutting up activity air (that is, gas chosen for specific application). An enclosure 27 is effectively formed with other equal materials, such as a PUREKISHI sheet (brand name) or glass. Both of these shut up air with the transparency that it can look into, and are satisfying about the capacity which can absorb ultraviolet radiation (plasma). A metal enclosure can also be used if needed. It is provided in order that an entry 28 may accept activity gas, and the corresponding outlet 29 is offered in order to emit raw gas (by known approach in addition to this). The enclosure 27 is usable also when activity gas is the air in either a reduction pressure or an increase pressure.

(Example)

The following description explains an example of uniform glow discharge plasma washing with atmospheric pressure. Moreover, this is for explaining this invention, and it is not given in order to limit the range of this invention in any way.

Plasma washing processing by this invention was performed in the air of atmospheric pressure. A flat metal sample is RF (setting in flat and parallel gestalt) electrode (that is, equipment of drawing 1). It was used as one \*\*. The sample was the mild steel containing the iron currently used widely in 15mm in 6x8cm around and thickness, and the industrial world. These samples suited two conditions. In the condition [ "having received" ], the sample was not washed or processing of the last polishing was performed at manufacture works. In the condition "it was washed", the sample was first washed by the suitable cleaning agent and was washed in the acid bath after that. The contact angle of the sample set was [ in / in both / the waterdrop trial ] 70 degrees to 90 degrees.

Standard dishwashing processing which rubbed and included picking etc. according [ a sample set ] in both to after that, hot water, the chitin detergent from the former, and fine steel wool was performed. The contact angle and wettability of a sample did not change substantially after such processing. The waterdrop contact angle was still between 70 degrees and 90 degrees, and the contact diameter of the waterdrop when wetting wet was about 3mm. When waterdrop evaporated from these sample front faces, it seemed to be the steel which a front face has in the condition of not oxidizing, is smooth, and gloss also has, and was truly polished.

As for the sample set, both were exposed to the uniform glow discharge plasma in atmospheric pressure between things for 3 to 6 minutes into atmospheric air after that. By such exposure, the waterdrop contact angle fell to less than 10 degrees from for 70 to unsettled 90 degrees. although this was changed with the exposure time, it comes out enough for [ of exposure to the air plasma ] 3 minutes to decrease a contact angle greatly, there is, and, so, the monomolecular film (probably hydrocarbon) which adsorbed (weakening association to a sample -- it is) was able to be removed greatly.

The trial under the same conditions was tried by various materials containing aluminum, stainless steel, plastics, plastic film, etc., and the same result was obtained by the exposure time for about 30 to 60 seconds. In such a test sample, for three months or more, a small waterdrop contact angle and a small wettability were maintained, while the signs of what nature fall had not been looked at by them, either. Various alterations about the detail, material, and configuration of the components described and explained here in order to explain the description of this invention are possible for this contractor to the principle of this invention described by the following claims, and within the limits. for example, it is also possible to improve this invention, to dry a newsprint quickly (and -- to fix), and to avoid the dirt in subsequent use.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**EXAMPLE**

---

**(Example)**

The following description explains an example of uniform glow discharge plasma washing with atmospheric pressure. Moreover, this is for explaining this invention, and it is not given in order to limit the range of this invention in any way.

Plasma washing processing by this invention was performed in the air of atmospheric pressure. A flat metal sample is RF (setting in flat and parallel gestalt) electrode (that is, equipment of drawing 1 ). It was used as one \*\*. The sample was the mild steel containing the iron currently used widely in 15mm in 6x8cm around and thickness, and the industrial world. These samples suited two conditions. In the condition [ "having received" ], the sample was not washed or processing of the last polishing was performed at manufacture works. In the condition "it was washed", the sample was first washed by the suitable cleaning agent and was washed in the acid bath after that. The contact angle of the sample set was [ in / in both / the waterdrop trial ] 70 degrees to 90 degrees.

Standard dishwashing processing which rubbed and included picking etc. according [ a sample set ] in both to after that, hot water, the chitin detergent from the former, and fine steel wool was performed. The contact angle and wettability of a sample did not change substantially after such processing. The waterdrop contact angle was still between 70 degrees and 90 degrees, and the contact diameter of the waterdrop when wetting wet was about 3mm. When waterdrop evaporated from these sample front faces, it seemed to be the steel which a front face has in the condition of not oxidizing, is smooth, and gloss also has, and was truly polished.

As for the sample set, both were exposed to the uniform glow discharge plasma in atmospheric pressure between things for 3 to 6 minutes into atmospheric air after that. By such exposure, the waterdrop contact angle fell to less than 10 degrees from for 70 to unsettled 90 degrees. although this was changed with the exposure time, it comes out enough for [ of exposure to the air plasma ] 3 minutes to decrease a contact angle greatly, there is, and, so, the monomolecular film (probably hydrocarbon) which adsorbed (weakening association to a sample -- it is) was able to be removed greatly.

The trial under the same conditions was tried by various materials containing aluminum, stainless steel, plastics, plastic film, etc., and the same result was obtained by the exposure time for about 30 to 60 seconds. In such a test sample, for three months or more, a small waterdrop contact angle and a small wettability were maintained, while the signs of what nature fall had not been looked at by them, either. Various alterations about the detail, material, and configuration of the components described and explained here in order to explain the description of this invention are possible for this contractor to the principle of this invention described by the following claims, and within the limits. for example, it is also possible to improve this invention, to dry a newsprint quickly (and -- to fix), and to avoid the dirt in subsequent use.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

The surface washing installation by the glow discharge plasma in atmospheric pressure, and field of the washing approach invention This invention relates to the equipment and the approach for washing the front face containing a metal or plastics in a clean level higher than the conventional solvent, an acid bath, or a cleaning agent. Especially this invention relates to the surface washing technique for washing a front face using the active species from the glow discharge plasma which can act with atmospheric pressure.

Background of invention It is found out that it is possible to offer much industrial application from those [ other ] from which the cleanliness of a reinforcement [ that / the substrate for having the front face like rust proofing by which electroplating was carried out, and / of the layer by which electroplating was carried out ] front face [ by which plasma washing was carried out ] adhesive property, an adhesive property [ reinforcement / front face / of a coating ], glued connection nature [ reinforcement / that / of front faces ], and a front face including surface sterilization is one element. According to an operation of the plasma washing processing in atmospheric pressure, the need over the vacuum system which cost requires, batch processing which accompanies the low voltage glow discharge which is recognizing current existence, and the plasma treatment used industrially is lost.

In physical science, the gas ionized partially [ the vocabulary the "plasma" ], or on the whole is meant, and this is also sometimes called "the 4th condition of the matter." The industrial plasma described below was ionized partially and consists of ion, an electron, and a neutral kind. This matter condition is made by a hot or strong direct current (DC) or radio frequency (RF:radio frequency) electric field.

The high brightness plasma of a high energy consistency is represented with a star, nuclear explosion, a plasma torch, and an electric arc. The glow discharge plasma of a middle energy density is made with the free electron activated by impressed DC or RF electric field, and causes dispersion with a neutral molecule. Of dispersion with a neutral molecule, energy moves to a molecule or ion and various active species (active species), such as photons (ultraviolet rays, light, etc.), an excited atom and a molecule, an unstable thing, an individual atom, a free radical, a molecule fragment, a monomer, an electron, and ion, are formed.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

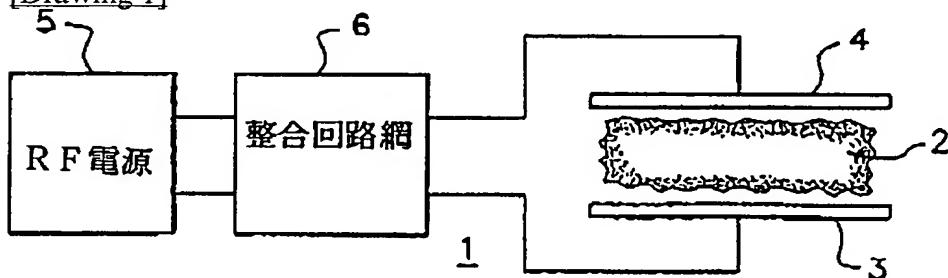


FIG. 1

[Drawing 2]

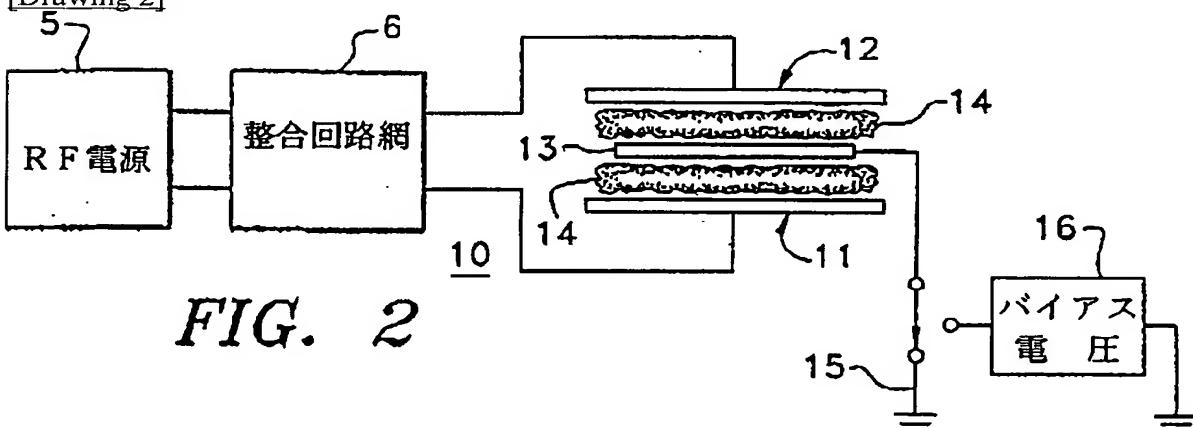


FIG. 2

[Drawing 3]

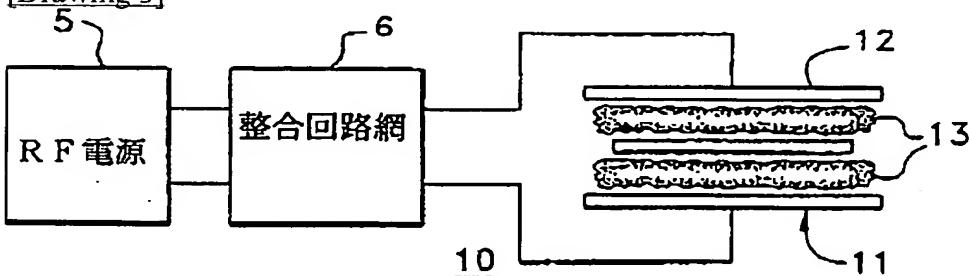
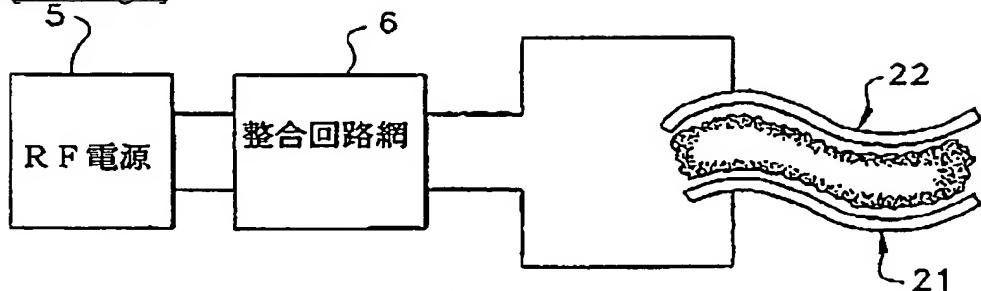


FIG. 3a

[Drawing 4]



*FIG. 4*

[Drawing 1]

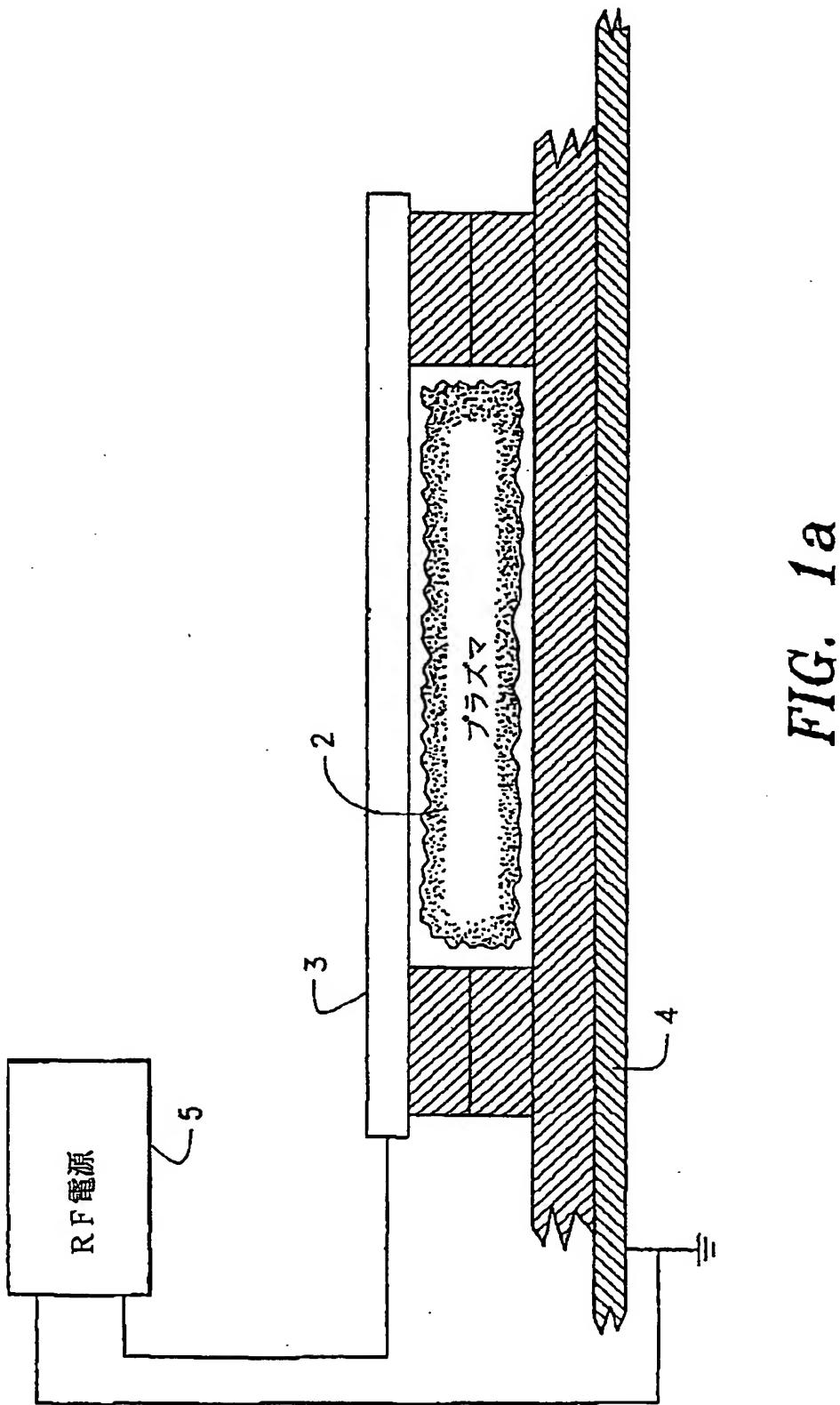


FIG. 1a

[Drawing 3]

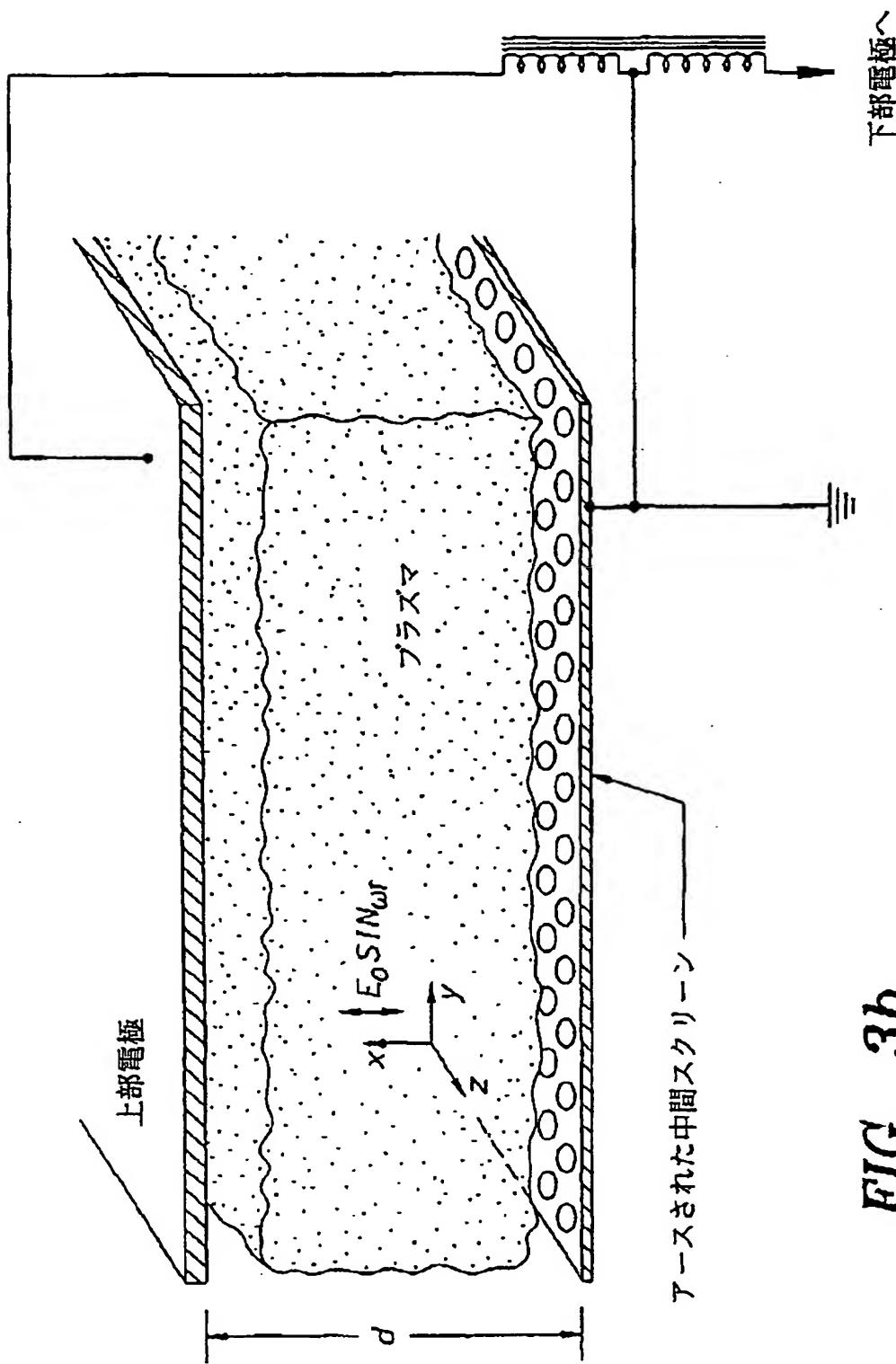


FIG. 3b

[Drawing 5]

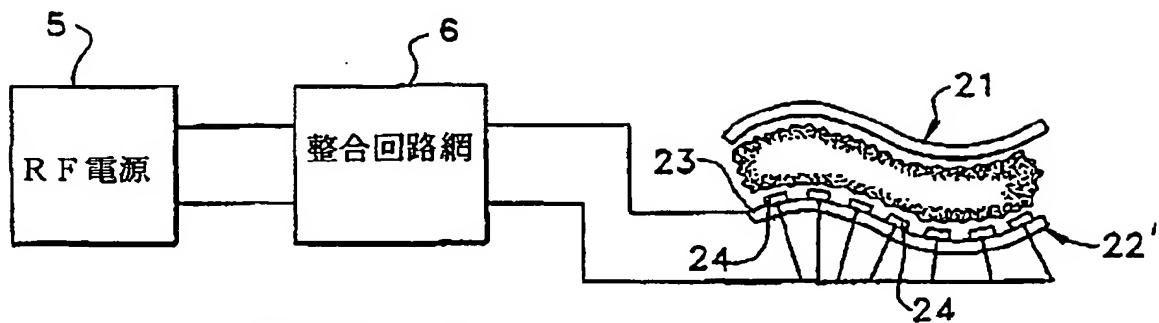


FIG. 5a

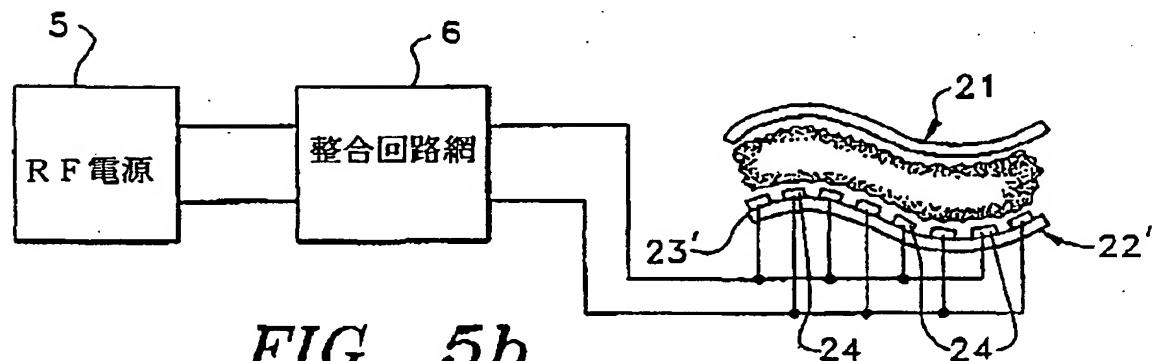


FIG. 5b

[Drawing 7]

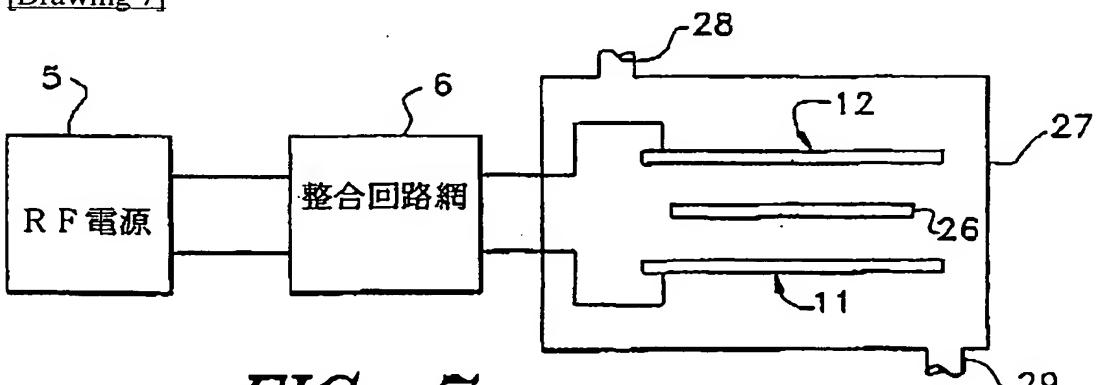


FIG. 7

[Drawing 5]

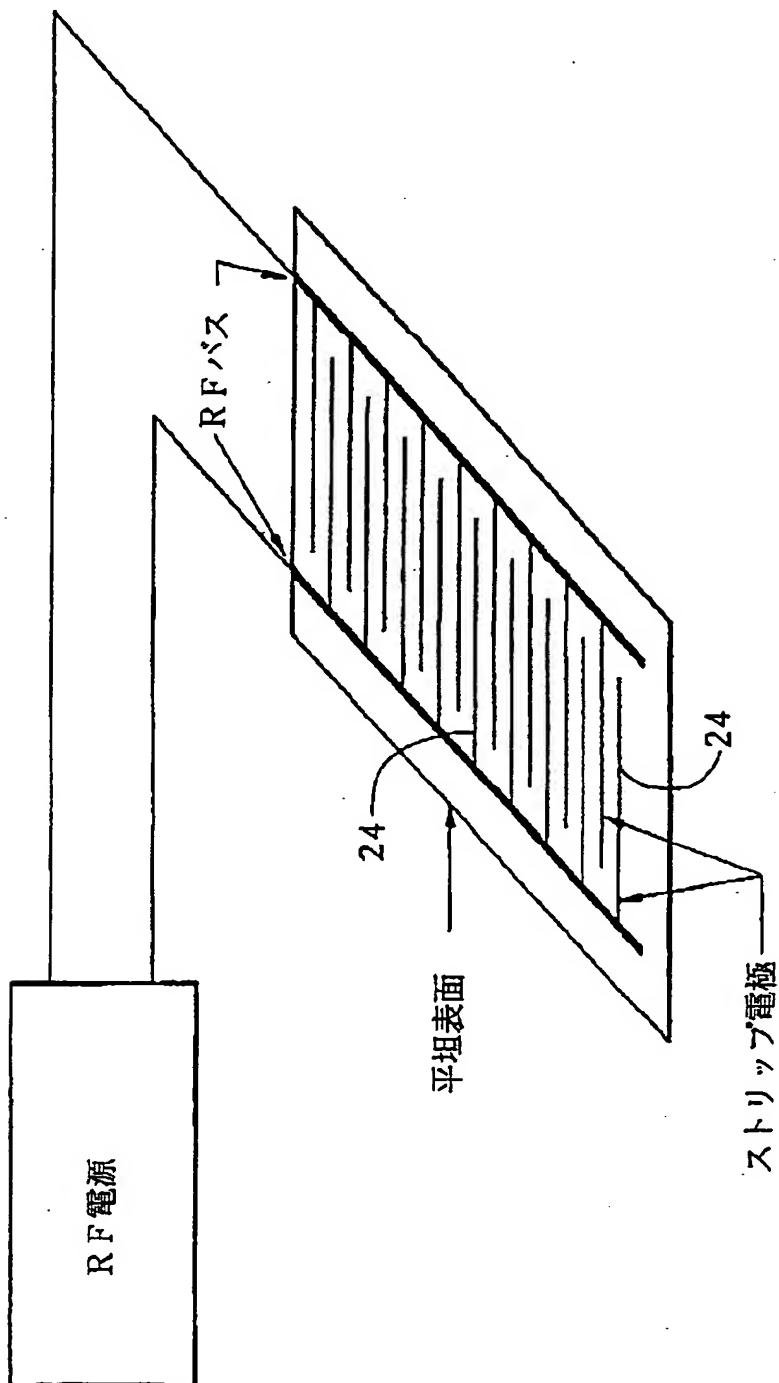
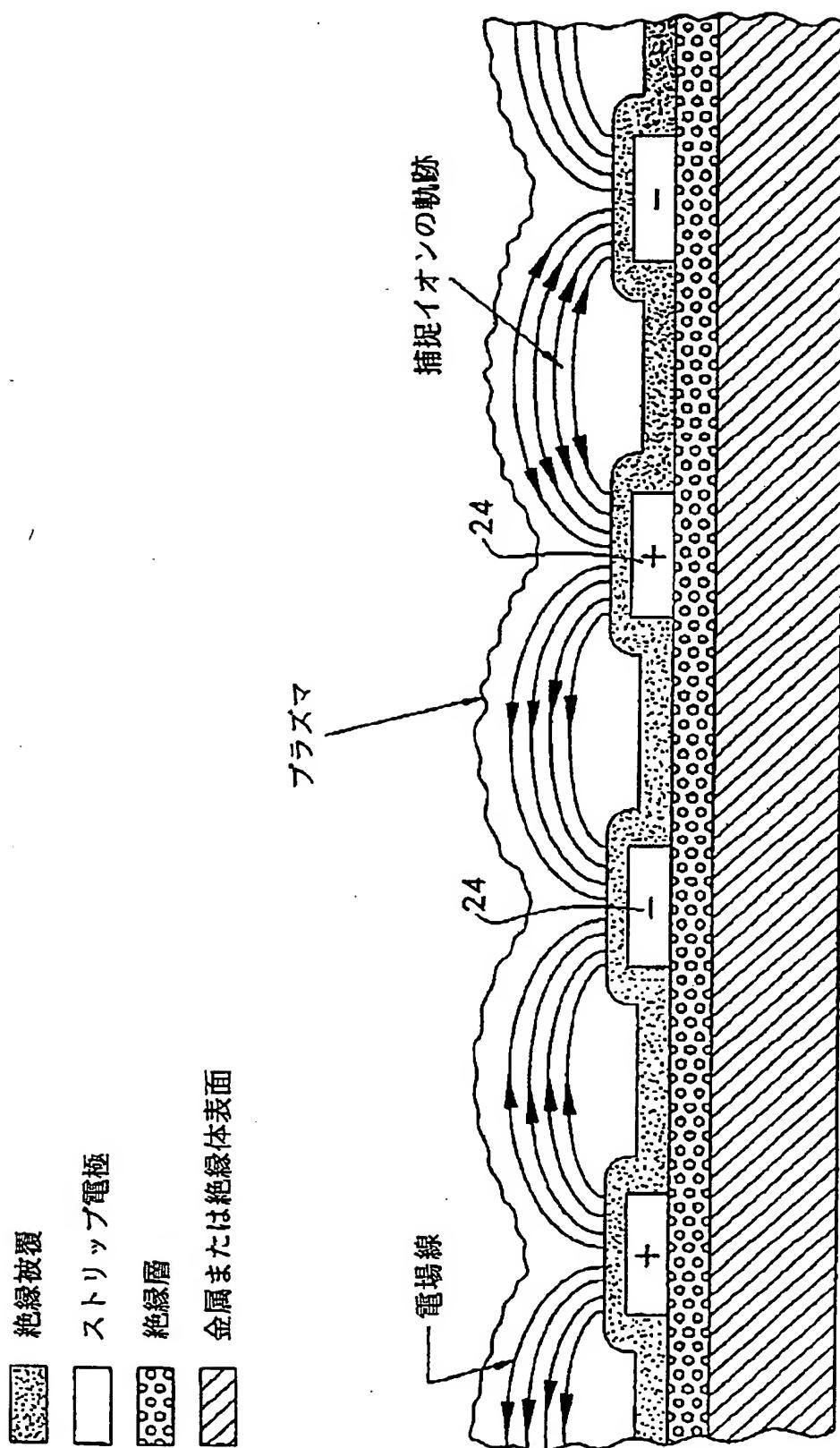


FIG. 5c

[Drawing 5]

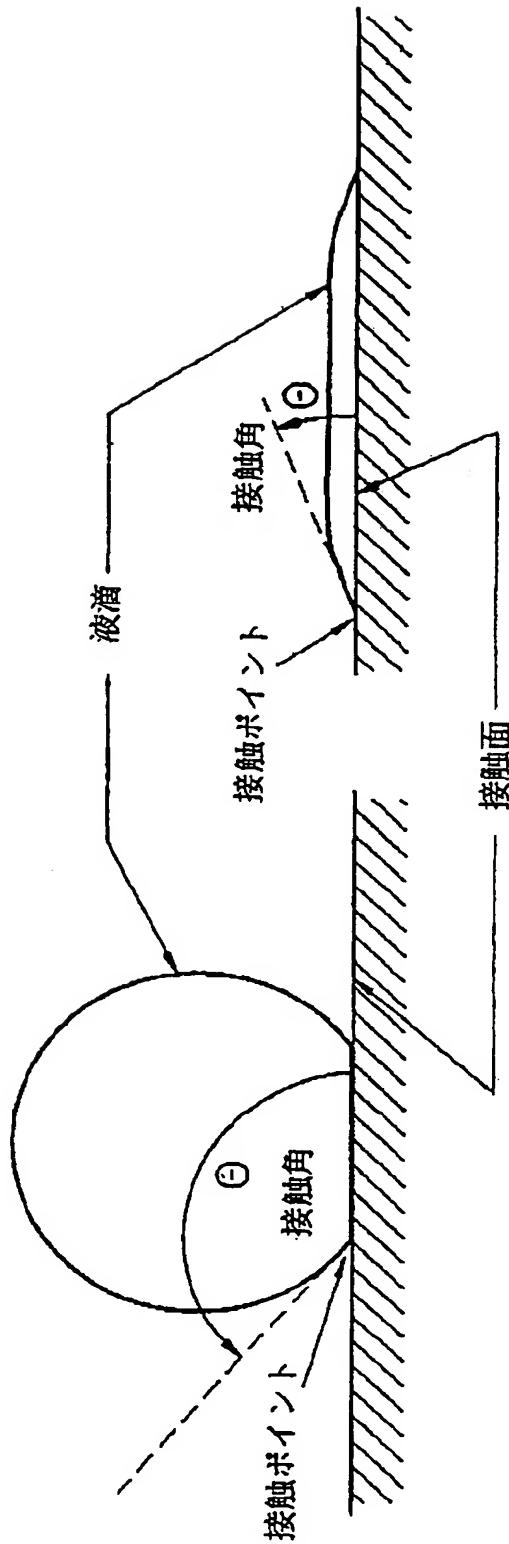


[Drawing 6]

FIG. 5d

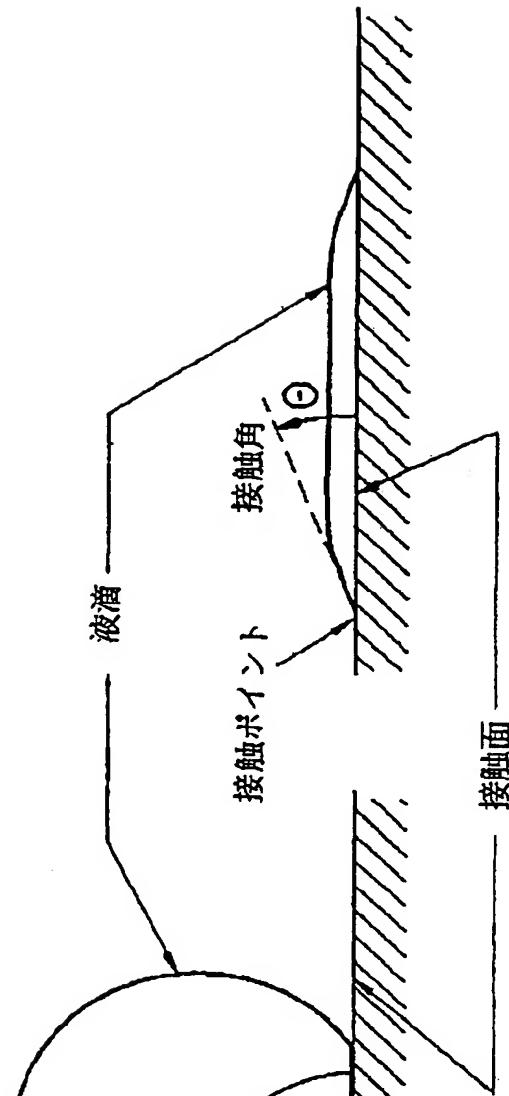
非湿润的  
大接触角  
親水性あり

FIG. 6a



湿润的  
小接触角  
親水性あり

FIG. 6b



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表

特表平11-

(43)公表日 平成11年(1)

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I
C 23 G 5/00		C 23 G 5/00
B 08 B 7/00		B 08 B 7/00
C 23 F 4/00		C 23 F 4/00
H 01 L 21/304	6 4 5	H 01 L 21/304
21/3065		21/302
		A
		6 4 5 C
		N
		審査請求 未請求 予備審査請求 有

(21)出願登号	特願平8-536771
(86) (22)出願日	平成8年(1996)6月3日
(85)翻訳文提出日	平成9年(1997)12月2日
(36)国際出願番号	PCT/US96/08436
(37)国際公開番号	WO96/38311
(38)国際公開日	平成8年(1996)12月5日
(31)優先権主張番号	08/458, 136
(32)優先日	1995年6月2日
(33)優先権主張国	米国(US)
(34)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, DE, DE, IL, JP, KR, RU

(71)出願人	ザ・ユニヴァーシティ・オブ・リサーチ・コーポレイション アメリカ合衆国、37996-0344 ノクスヴィル、ユニユニケーションディング 415
(72)発明者	ロス, ジョン・リース アメリカ合衆国、37919 テネスヴィル、ヒアワザ・ドライヴ
(74)代理人	弁理士 奥山 尚男 (外3名)

(54)【発明の名称】 大気圧でのグロー放電プラズマによる表面洗浄装置および洗浄方法

## (57)【要約】

ワークピース表面は、大気圧での定常かつ一様なグロー放電プラズマをワークピース表面上で生成させることによって洗浄される。この大気圧での定常かつ一様なグロー放電プラズマは、低周波RFイオントラッピング機構によって生成されることが好ましい。この表面洗浄を効果的にするプラズマは、ほぼ1気圧、またはそれ以下もしくはそれ以上の気圧における、空气中または他のガス中で作り出される。

(2)

特表平11-507990

【特許請求の範囲】

1. ワークピースの表面から汚染物質を取り除いて清潔な基板とする方法であって、

1気圧 (760mmHg) またはその周りの気圧において、定常かつ一様なグローフ放電プラズマを生成するステップと、

前記汚染物質を有する前記ワークピース表面を所定の時間、前記生成されたプラズマに露出させて該汚染物質を取り除き、前記清潔な基板を与えるステップとを含むこと特徴とするプラズマ洗浄方法。

2. 前記プラズマは、1気圧において生成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

3. 前記プラズマは、10mmHg (10 torr) ~ 15, 000mmHg (20 bar) の範囲の気圧において生成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

4. 前記方法は、さらに、前記プラズマを無線周波電源を使用して生成するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

5. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を100Hz ~ 30kHzの周波数で動作させるステップを含むことを特徴とする請求項4記載のプラズマ洗浄方法。

6. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を動作させて、1 ~ 12キロボルト/センチ (kV/cm) の電場を有するプラズマを生成するステップを含むことを特徴とする請求項5記載のプラズマ洗浄方法。

7. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を動作させて、その中に電子を捕捉すること無しにイオンを捕捉するための電場を生成するステップを含むことを特徴とする請求項5記載のプラズマ洗浄方法。

8. 前記方法は、さらに、前記プラズマをマイクロ波電源を使用して生成するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

9. 前記プラズマは、空气中で生成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

(3)

特表平11-507990

10. 前記プラズマは、ヘリウム、ネオンおよびアルゴン、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体や酸素との混合気体の希ガスからなる群より選択された気体の中で生成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

11. 前記汚染物質は、炭化水素、油、酸化物、病原性微生物、結合単分子膜、酸素との反応物などからなる群より選択されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

12. 前記ワークピースは、金属、プラスチック、ポリマ、紙、薄い金属板、および薄いフィルムからなる群より選択されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

13. 前記方法は、さらに、前記ワークピースをその表面から前記汚染物質を取り除いて殺菌して、殺菌された基板を与えるステップをさらに含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

14. 前記方法は、さらに、前記洗浄された基板に被覆を施し、改善された付着力で該被覆を該洗浄された基板に結合させるステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

15. 前記被覆は、塗料、接着剤、そして電気メッキされた層からなる群より選択されたことを特徴とする請求項14記載のプラズマ洗浄方法。

16. 前記洗浄された基板は、定着水滴試験により測定された、特性的な成長性の蒸留水接触角が10°未満を示すことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

17. 前記ワークピースは平坦なワークピースであって、

前記方法は、さらに、前記プラズマを一組の平行な電極板の間に生成するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

18. 前記一組の電極板の1つが前記ワークピースであることを特徴とする請求項17記載のプラズマ洗浄方法。

19. 前記方法は、さらに、前記ワークピースを前記平行な電極板の間に支持するステップを含むことを特徴とする請求項17記載のプラズマ洗浄方法。

(4)

特表平11-507990

20. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

前記方法は、さらに、前記電極とは相対的に該ワークピースにバイアスを印加するステップを含むことを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。

21. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

前記方法は、さらに、前記電極とは相対的に該ワークピースをアースするステップを含むことを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。

22. 前記ワークピースは電気的絶縁体であることを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。

23. 前記ワークピースは3次元的形状を有する電気伝導体であって、

前記方法は、さらに、前記プラズマを第1の電極の役割を果たす前記ワークピースと、該ワークピースの形状に対応する鋳型（モールド）イメージとして形成された第2の電極との間に生成させるステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

24. 前記ワークピースは3次元的形状であって、

前記方法は、さらに、該ワークピースの形状に対応する形状を有するとともに、プラズマ生成電源に接続するための複数のストリップ電極を備えた一つの絶縁された表面を有する鋳型イメージを使って、プラズマを生成するステップと、

前記ワークピースを、前記鋳型イメージによって生成された前記プラズマに向けて露出させるステップとを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄

方法。

25. 前記方法は、さらに、所定の気圧においてプラズマ生成ガスを受け入れるための保護壁の中に、前記プラズマと前記ワークピースとを封入するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。

26. 請求項1記載のプラズマ洗浄方法に従って洗浄されたことを特徴とする洗浄された基板。

27. その表面が殺菌されたことを特徴とする請求項26記載の洗浄された基板。

28. その表面がマイクロエレクトロニクス成分であることを特徴とする請

請求項 26 記載の洗浄された基板。

29. その表面に、塗料、接着剤、および電気メッキされた層からなる群より選択されたポンド被覆が施されたことを特徴とする請求項 26 記載の洗浄された基板。

30. ワークピース表面から汚染物質を取り除いて、洗浄された基板を提供するための装置であって、

組になった電極に付随するとともに、該電極の間に位置するガスの中で、1気圧 (760 mmHg) またはその周りの気圧において作用することができる、定常かつ一様なグロー放電プラズマを生成するための、および前記電極の間に位置する前記基板表面から前記汚染物質を取り除くための電源を備えたことを特徴とするプラズマ洗浄装置。

31. 前記装置は、さらに、前記電源と前記電極を接続して、該電源のインピーダンスと該電極のインピーダンスとの整合を図るための整合回路網を備えたことを特徴とする請求項 30 記載のプラズマ洗浄装置。

32. 前記電源は無線周波電源であることを特徴とする請求項 30 記載のプラズマ洗浄装置。

33. 前記無線周波電源は 100 Hz から 30 kHz の範囲の周波数で振動することを特徴とする請求項 32 記載のプラズマ洗浄装置。

34. 前記無線周波電源と前記電極とが適合し、1 ~ 12 キロボルト／センチ (kV/cm) の強度範囲の電場を有するプラズマを生成することを特徴とする請求項 33 記載のプラズマ洗浄装置。

35. 前記無線周波電源と前記電極とが適合し、その中に電子を捕捉することなく、イオンを捕捉するための電場を生成することを特徴とする請求項 33 記載のプラズマ洗浄装置。

36. 前記電源はマイクロ波電源であることを特徴とする請求項 30 記載のプラズマ洗浄装置。

37. 前記ワークピースは平坦なワークピースであって、

前記電極は平行な電極板であることを特徴とする請求項 30 記載のプラズマ洗

(6)

特表平11-507990

洗净装置。

38. 前記電極の一つは前記ワークピースであることを特徴とする請求項37記載のプラズマ洗净装置。

39. 前記装置は、さらに、前記平行な電極板の間に前記ワークピースを支持する手段を備えたことを特徴とする請求項37記載のプラズマ洗净装置。

40. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

さらに、前記電極とは相対的に、前記ワークピースにバイアスを印可する手段を備えたことを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗净装置。

41. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

前記装置は、さらに、前記電極とは相対的に、前記ワークピースをアースする手段を備えたことを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗净装置。

42. 前記ワークピースは電気的絶縁体であることを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗净装置。

43. 前記ワークピースは3次元的形状を有する電気伝導体であって、  
第1の電極が前記ワークピース、そして第2の電極が前記ワークピースの形状  
に対応する形状を有する鋳型イメージであることを特徴とする請求項30記載の  
プラズマ洗净装置。

44. 前記ワークピースは3次元的形状を有しており、  
前記ワークピースの形状に対応する形状を有するとともに、前記プラズマ生成  
電源に接続するための複数のストリップ電極を備えた絶縁された表面を有する鋳  
型イメージに、前記電極が付随していることを特徴とする請求項30記載のプラ  
ズマ洗净装置。

45. 前記絶縁された表面は絶縁素材で被覆された電気伝導性のある素材で  
あって、

前記電気伝導性のある素材は前記組になった電極の第1の電極に対応し、前記  
複数のストリップが並列に接続されたものは前記組になった電極の第2の電極に  
対応することを特徴とする請求項44記載のプラズマ洗净装置。

46. 前記絶縁された表面は電気的絶縁素材であり、

(7)

特表平11-507990

前記複数のストリップ電極は、それに属するストリップ電極を並列に接続したものが前記組になった電極の第1の電極に対応する第1のグループと、それに属するストリップ電極を並列に接続したものが前記組になった電極の第2の電極に対応する第2のグループとにグループ分けされ、この際、前記ストリップ電極の第1のグループと第2のグループは1つおきのストリップ電極からなることを特徴とする請求項44記載のプラズマ洗浄装置。

47. 前記ガスは1気圧にあることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

48. 前記ガスは空気であることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

49. 前記装置は、さらに、前記ワークピースと前記電極とを取り囲んで、前記ガスを封入するための保護壁を備えたこと特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

50. 前記ガスを10mmHg (10 torr) から15, 000mmHg (20 bar) までの気圧範囲に維持するための手段を備えたことを特徴とする請求項49記載のプラズマ洗浄装置。

51. 前記ガスは、ヘリウム、ネオンおよびアルゴン、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体や酸素との混合気体の希ガスからなる群より選択されたことを特徴とする請求項49記載のプラズマ洗浄装置。

52. 前記汚染物質は、炭化水素、油、酸化物、病原性微生物、結合单分子膜、酸素との反応物からなる群より選択されたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

53. 前記ワークピースは、金属、プラスチック、ポリマ、紙、薄い金属板、および薄いフィルムからなる群より選択されたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

54. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、前記表面から前記汚染物質を取り除くことによって前記ワークピース表面を殺菌することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方法。

(8)

特表平11-507990

55. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、マイクロエレクトロニクス成分の表面を準備することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方法。

56. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、塗料、接着剤、そして電気メッキされた層からなる群より選択されたポンド被覆を施すために前記ワーカーピース表面を準備することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 大気圧でのグロー放電プラズマによる表面洗浄装置および洗浄方法

## 発明の分野

本発明は、金属やプラスチックを含む表面を、従来の溶剤、酸性浴、あるいは洗浄剤よりも、より高い清潔水準において洗浄するための装置および方法に関する。特に、本発明は、大気圧で作用することができるグロー放電プラズマからの活性種を使用して表面を洗浄するための表面洗浄技術に関する。

## 発明の背景

プラズマ洗浄された表面が、より防錆的な電気メッキされた表面を有するための基板、電気メッキされた層のより強度な接着性、塗料の表面へのより強度な接着性、表面同士のより強度な接着結合性、そして表面殺菌を含む表面の清潔さが一つの要素となっている他のより多くの工業的応用を提供することが可能であることが見出されている。大気圧におけるプラズマ洗浄処理の作用によって、コストのかかる真空システムや、現在存在している低圧グロー放電に付随するバッチ処理や、工業的に使用されるプラズマ処理に対する必要性が失われる。

物理科学において、「プラズマ」という用語は部分的または全体的にイオン化された気体を意味しており、これはときどき「物質の第4の状態」とも呼ばれている。以下に記述される工業的プラズマは部分的にイオン化されたもので、イオン、電子、そして中性種から成る。この物質状態は高温、または強い直流(DC)、または無線周波(RF: radio frequency)電場によって作り出される。

高エネルギー密度の高輝度プラズマは、星、核爆発、プラズマトーチ、そして電気アークによって代表される。中間エネルギー密度のグロー放電プラズマは印加されたDCまたはRF電場によって活性化された自由電子によって作り出され、中

性分子との散乱を引き起こす。中性分子との散乱によってエネルギーが分子やイオンに移動し、(紫外線、可視光などの)光子、励起原子および分子、不安定なもの、個別原子、フリーラジカル、分子断片、モノマ、電子およびイオンなどの、さまざまな活性種(active species)が形成される。これらの活性種は、数または数十電子ボルトの(運動)エネルギーを有するか、または、その程度の励起エネ

ルギ状態にある。（1電子ボルトは、ほぼ  $1.1, 600^{\circ}$  ケルビン絶対温度に相当する。）これは、たとえば化学的洗浄処理に伴う化学的結合エネルギーよりもかなり高いものである。これらの活性種はその後、よりエネルギーの低い化学的洗浄処理によって到達することができるよりもプラズマ洗浄のためのよりエネルギーの高い媒体を形成することができる（こうして、表面により強く結合した、ごみの単分子膜や汚染物をより効果的に取り除くことができる）。暗放電やコロナなどのような低電力の低輝度プラズマは、さまざまな素材の表面処理に対して、低気圧および大気圧での使用が可能である。しかしながら、比較的に低エネルギー密度であることから、コロナ放電は、ただそれだけならば、素材の多くの表面特性をただ比較的ゆるやかに変化させるだけである。

一般的に、表面洗浄におけるコロナ放電の使用は、その電力密度が低いことから満足できるものではない。また、適当な平均電力密度の花糸放電の使用は、その効果が非一様性であることから満足できるものではない。アークまたはプラズマトーチの使用も満足いくものではない。その理由は、そのエネルギー密度が多くの処理素材を破損させるのに十分に高いからである。

多くの応用において、グロー放電プラズマは重要な効果を産み出すのに十分な活性種を平均的に提供することができるが、処理表面を破損させるほど十分に高い輝度を持たない。しかしながら、今までのグロー放電プラズマは一般的に低圧力または不完全な真空環境（たとえば 10 トール以下等）において十分に生成されることには気が付くべきであろう。このことから、処理素材のバッチ処理や、

購入およびメンテナンスが高価な真空システムの使用が必要となる。

本発明の本質的な特徴は、大気圧において表面をプラズマ洗浄することができるということである。これは、大気圧において、そして処理表面を破損させることなく活性種の十分な輝度を提供する適当なプラズマ電力密度において、作用することができる一様なグロー放電を使用して好ましく達成される。大気圧において低い、適度な、そして高い電力密度のプラズマを生成させる技術は一般的に知られている。こうしたプラズマは、たとえば大気圧での一様なグロー放電プラズマ

反応器を使用して生成することが可能である。このグロー放電プラズマ反応器は、米国特許第5, 387, 842号、米国特許第5, 403, 453号、米国特許第5, 414, 324号、米国出願第08/068, 739号(1993年5月28出願)、米国出願第08/254, 264号(1994年6月6出願)に記載されている。これらの各々の内容は(その全体を)引用することにより本明細書の一部をなすものとする。

#### 発明の目的と概要

以上に説明したことから本発明の主な目的は、金属、プラスチック、紙、そして他の素材などの表面を、大気圧を含むさまざまな気圧において、一様グロー放電プラズマを使ってプラズマ洗浄するための装置および方法に提供することにある。

また本発明の目的は、溶剤、洗浄剤、酸性浴、搅拌または削摩を含む従来の洗浄処理でできるよりも、標準的な水滴および接触角テストで測定されたときに、より高い清潔さを有するプラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

また本発明の目的は、塗料、接着剤、フィルム、電気メッキ被覆などの接着性が大きく改善されたプラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

また本発明の目的は、殺菌目的やマイクロエレクトロニクスなどの応用のために、プラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

本発明によれば、定常かつ大気圧でのグロー放電プラズマは洗浄すべき表面上に生成される。マイクロウエーブ、RF、または低周波RFイオントラッピング機構によって生成された、大気圧での一様なグロー放電プラズマを使用することが好ましい。表面洗浄を効果的にするために使用されるプラズマは、ほぼ1気圧(760mmHg)あるいはそれ以下もしくはそれ以上の気圧における大気または他のガス内において生成することが可能である。このプラズマは、前記低周波イオントラッピング機構、他のRFまたはマイクロウエーブ生成されたグロー放電プラズマ、あるいはコロナ放電(しかしコロナ放電の低電力密度は比較的長い露出時間が必要である)によって形成することが可能である。前記他のRFまたはマイクロウエーブ生成されたグロー放電プラズマに関しては、たとえば、R. J.

ヴィドマール (Vidmar, R.J.) 氏の S R I プロジェクト 8656 (カリフォルニア州メンロパーク (Menlo Park, C.A.) にある S R I インターナショナル (SRI International) ) の最終報告 (1991年) である「プラズマクローキ: 空気化学、広帯域吸収、およびプラズマ生成 (Plasma Cloaking: Air Chemistry, Broad Absorption, and Plasma Generation) 」と、装置化学レビュー (Rev. Sci. Instum.) 第 60 号 (1989年) の 249 ~ 252 ページに記載された Y. ミツダ (Mituda) 氏らの「新しいマイクロウェーブトーチの発達とそのダイアモンド合成への応用 (Development of a New Microwave Plasma Torch and its Application to Diamond Synthesis) 」と、A. D. マクドナルド (MacDonald, A.D.) 氏による L C C C N 66-22841 (1966年) の「ガス内におけるマイクロウェーブ破壊 (Microwave Breakdown in Gases) 」に記載されている。

電気伝導体である表面に対して、洗浄すべきワークピース (workpiece) は、プラズマ反応器の R F 電極プレートの一つ、または、プラズマ反応器の電極プレートの間に挿入されるかのいずれかである。ワークピースは、宙づりにするか、プラズマ電位でバイアスするかのいずれかである。電気的絶縁体である表面に対して

は、洗浄すべきワークピースは、それを 2 つの平行プレートの間で生成されたプラズマ内に挿入することによってプラズマの活性種にさらす (露出させる) ことができる。

ワークピースが複雑な 3 次元的形状 (たとえば自動車バンパ) を持てば、必要なプラズマは、(電気伝導性があるならば) 一つの電極としてのワークピースと、それに対応する (第 2 の) 電極としてのワークピースの鋳型 (モールド) 状イメージを使用して生成することができる。絶縁性のある 3 次元的なワークピースと電気伝導性のある 3 次元的なワークピースの両方に対して有用な代替的配置は、処理表面を、(たとえば、すでに言及した低周波イオントラッピング機構を使用して) プラズマを生成するのに使用することができるストリップ電極を備えた表面を有する鋳型イメージと向かい合わせにすることである。この後者の実施形態において、定常かつ一様な大気圧でのグロー放電プラズマは、(ワークピース

(13)

特表平11-507990

と) 同じ輪郭を持つ鏡型の表面の上およびその上方に生成され、対向するワークピースに対してプラズマ浸漬および活性種を提供する。この同じ輪郭を有する鏡型は、その表面上に平行なストリップ電極を備えた絶縁体、または、鏡型イメージから絶縁され、互いに隔てておよそ平行に置かれたストリップ電極を支持する電気伝導体にすることができる。

鏡型イメージとストリップ電極、または、鏡型イメージが絶縁体ならば代替となるストリップ電極は、無線周波 (RF: radio frequency) 電源の反対極に接続される。必要なプラズマを生成するため、RF電源の一つの端子に接続された一つ以上のストリップ電極が、一つ以上の隣接するストリップ電極とは相対的に、または、もう一方のRF端子に接続された電気伝導性のある鏡型イメージとは相対的に、加圧される。RF電源は鏡型イメージ表面上にグロー放電を引き起こすのに十分なほど高い電圧を有する。ストリップ電極の近傍における1センチ当たり約10キロボルトの局所電場は大気中においてプラズマを引き起こすには適当

である。

RF電源は、イオンをトラッピングする一様なグロー放電機構に対して、比較的低周波にある。周波数は、電極間で生成されたプラズマ内において電気力線に沿って生成されたイオンが、電気力線に沿って振動の半サイクルの間にいずれかの電極にインパクトを与えるだけの時間有する事がないほど十分に高いものとする。しかしながら、その周波数は、プラズマ電子がプラズマにトラップされることなく、振動の半サイクルの間に電極表面または鏡型イメージにインパクトを与えるだけの時間有するほど、十分に低いものとする。通常、約100Hzから30kHzの周波数が適当であるが、電場や配置構成、他の要因に依存する。この機構によって、電子が電極に流れ込み、あるいは鏡型イメージ表面に蓄積して、プラズマの正イオンが形成される。こうして、イオンと電子の両方のトラップに通常付随する花糸放電ではなく、定常かつ一様なグロー放電プラズマの形成が可能となる。

こうした説明に捕らわれることは本意ではないが、以下の記述は、大気におい

て一様なグロー放電を生成してプラズマ洗浄を効果的にするための、プラズマ生成された活性種を取得するための上記技術が適用された際に、活性種が、実際上露出される表面を浄化する最も適当な物理的処理である。

大気圧において、素材表面は吸着された汚染物の数百にのぼる単分子膜によって覆われる。これらの単分子膜は、特に外側層において、ワークピースがさらされる環境からの大気または他のガスを含み、そして（または）特にワークピースに隣接する最下層において、炭化水素の機械潤滑油もしくは可塑剤を含む。最外部の単分子膜はワークピースに非常に緩く束縛されており、近似的に0、025電子ポルトの通常の熱エネルギー（室温相当）は一般的にそれらを剥がすには十分である。しかしながら、ワークピース表面に接近するにしたがって、吸着された単分子膜の束縛エネルギーが増大し、ワークピースの仕事関数エネルギーに近い値

（たとえば多くの物質では4、5電子ポルト）に到達する。

吸着された単分子膜の束縛エネルギーがこのように漸次的変化するおかげで、最も外側の単分子膜を、洗浄剤、溶剤、酸性浴、あるいは他の化学的手段によって取り除くことが容易になる。しかしながら、このような化学的手段は最後のいくつかの膜、特に最も強く束縛された単分子膜を取り除くには十分とはいえない。このような残りの単分子膜は、金属の場合には機械潤滑油、ポリマやプラスチックの場合には可塑剤であることが多い。こうした単分子膜のみが、表面自由エネルギー、水滴接触角、そして表面湿润性に対して有害な影響を与える。通常、こうした単分子膜が存在した場合は、湿润性や他の素材のワークピース表面への接着性が減少する結果となる。これにより、電気メッキされた表面層が剥離したり、塗料が剥離またははげたり、そして（または）表面への接着結合が失敗に終わることがありえる。

一般的に非常に困難ではあるが、通常の化学的手段によってこれら最後の数層が取り除かれることが実際に不可能ならば、その除去は、大気圧での一様なグロー放電から得られる、よりエネルギーのある活性種を使用することによって可能となる。プラズマ内の電子の運動学的温度および（または）エネルギーと、そしてたとえば可視光および紫外線を生成するような励起状態のエネルギーとは数電子ボル

トのオーダにある。これは最下部単分子膜の束縛エネルギーに匹敵し、化学種および化学的洗浄方法に付隨するエネルギーをおおきく凌ぐ。こうして、プラズマからの活性種を使用すれば、原理的には純粋に化学的処理よりも、表面上で吸着されたより多くの、かつより深い単分子膜を取り除くことが可能となり、前例のないほどの高い洗浄性が実現される。これは、塗料、電気メッキ層、そして接着剤などの接着性を大きく改善するともに、殺菌目的およびマイクロエレクトロニクスへの応用にとって有用である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、平坦なワークピースを一つの電極として使用してそれを洗浄するための、平行な電極板の配置を示した略図である。

図1aは、本発明の他の実施形態における、ワークピースを洗浄するための平行な電極板の配置を示した略図である。

図2は、平坦かつ平行な電極板の間に宙づりに挿入された電気伝導性のあるワークピースを洗浄するための平行な電極板の配置を示した略図である。

図3aは、2つの平坦かつ平行な電極板の間に生成されたプラズマの中で、電気的絶縁体ワークピースを洗浄するための平行プレート反応器を示した略図である。

図3bは、2つの平坦かつ平行な電極板の間に生成されたプラズマの中で、電気的絶縁体ワークピースを洗浄するための、代替的な実施形態における平行プレート反応器を示した略図である。

図4は、第2の電極として鋳型イメージを使用して、3次元的な（湾曲した）電気伝導性のあるワークピースの表面近くでプラズマを生成するための反応器を示した略図である。

図5aおよび図5bは、プラズマを生成するための平行なストリップ電極を備えた、3次元的な（湾曲した）電気伝導性のあるワークピースと同じ輪郭を持つ鋳型イメージを使用して、そのワークピースの表面近くでプラズマを生成するための反応器を示した略図である。

図5cは、平行なストリップ電極を使用してプラズマを生成するための平行ア

レート反応器を示した略図である。

図5 dは、プラズマ生成の際に平行なストリップ電極によって作り出された電気力線を表した略図である。

図6 aおよび図6 bは、従来的に洗浄された金属表面とプラズマ洗浄された軟

銅表面とで、その接触角と湿润性を比較するための立面図である。

図7は囲い込まれたプラズマ洗浄システムの略図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、金属やプラスチックを含む表面を、従来の溶剤、酸性浴、あるいは洗浄剤でできるよりも、より高い清潔水準において洗浄するための装置および方法に関する。特に、本発明は、大気圧で作用することができるグロー放電プラズマを使用する表面洗浄技術に関する。

プラズマは、ほぼ1気圧における空气中または他のガス中において生成される。プラズマは必要に応じて大気圧よりも高い圧力、または低い圧力でも生成が可能である。空気以外のガスも、その中でグロー放電させる際に使用が可能である。こうしたガスは、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体またはそれらと空気との混合気体とともに、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンなどの希ガスを含むことができるが、これらには限定されない。必要に応じて、酸素を20%まで上記ガスと混合することができる。

本発明によれば、3次元的ワークピースにおける広範囲におよぶ表面がプラズマ洗浄可能である。このワークピースは金属、ポリマー、プラスチック、紙、または他の素材であってよく、そして1気圧またはその周りの圧力において作用することができるので、低気圧(真空中) プラズマ洗浄法などで必要とされるバッチ処理または高価な真空システムの使用が不要となる。

プラズマが大気中で生成されるときには、電極およびプラズマを露出させることができ。生成ガスにさらされること、またはそれ以外による、潜在的な環境的または職業的リスクを伴った適用においては、本発明によって取り扱われる装置およびワークピースを防御壁で囲い込むことが可能である。たとえば、以下においてさらに十分に議論されるように、プレキシグラス(商標名)シートのよう

な素材から作られた囲いを予め容易しておき、そこに装置およびワークピースを格納し、紫外線による危険を最小化するとともに、上記ワークピース上の露出領域から有害な副産物的ガスまたは活性種が漏れることを最小限に抑えることが可能となる。囲いには、もし使用されるならば、取り扱われるワークピースのための適当な入り口および出口を設けることができる。プラズマガスが周囲の大気以外である場合、この囲いは処理ガスを保持するとともに、取り巻きの媒質が処理領域から逃げ出すことを防ぐための付加的な機能の役割を果たす。

図1はワークピースをプラズマ洗浄するための、本発明によるプラズマ洗浄装置を示した図である。右端において、定常かつ一様な大気圧でのプラズマ2が一組の電極3、4との間で生成される。洗浄すべき電気伝導性のある表面（つまりワークピース）は一つの電極3の役割を果たし、（さまざまな適当な金属や電気伝導体のいずれから形成された）平行な表面4はその片割れとしての役割を果たす。以下においてより十分に議論されるように、表面4は平坦なワークピースの場合には平坦に、あるいは、湾曲的もしくは3次元的なワークピースの場合には同じ輪郭を有する鏡型イメージ、のいずれかであることができる。

必要に応じて、ワークピースは、外側表面上、あるいは内側表面（たとえば空洞管の内側）上のいずれかで生成されたプラズマであることできる。たとえば、図1aは、その一つがワークピース（電極3）となった、一組の電極3、4を有する装置1'を示した図である。この場合、ワークピースの内側表面が洗浄される。この最後に、絶縁体の支持台が片割れの電極とワークピースとの間隔をあけるのに使用される。

一組の電極3、4の少なくとも一つが絶縁され（たとえば、酸化物、またはガラス、火炎が吹き付けられた酸化物、シリコンベースの塗料などの誘電体で被覆され）、アーキするのを妨げることが好ましい。たとえば、図1aの片割れの電極4は絶縁のためのガラスプレートを有する。

電気伝導性のある表面3とそれと同じ輪郭を有する平行電極4は、各々、無線周波（R F）電源5の出力の正反対のフェーズに接続される。適当な整合回路網6は、当業者にはよく知られた技術を用いて、電極とそれに付随する電源とのイ

ンピーダンス負荷の整合を（効率的な電力転送を最大化するために）図るものである。

本発明の好ましい実施形態によれば、低周波数イオントラッピング機構を使用してプラズマを生成するには、RF電圧は、電極間に1センチ当たり約10キロボルトもの破壊電場、または大気に対してはそれ以上の破壊電場を生成することができるだけ高いものでなければならぬ。RF電圧は、電子ではなく、プラズマイオンが電極間に捕獲されるだけの周波数も持たなくてはならない。これを実現するための一般的な周波数は約100Hzから約30kHzの間の領域にある。こうした方法によって、プラズマの正イオンが蓄積して、自由にプラズマ体積を離れることができ、電極表面の上で集積または再結合することができる電子とで、二極性の準中性が作り出される。電子が半サイクルの間に電極間に捕獲される場合にも、望ましくない花糸放電が結果として発生する。イオンのみが捕獲される場合は、これによって定常かつ準中性的、一様なグロー放電プラズマがワーカビース上のRF電極間に形成される。

図2は、ワーカビースを洗浄するプラズマのための、本発明による装置10についての他の実施形態を示した図である。装置10は実質的には図1の装置1に対応している。しかしながら、この場合、組になった平行な（または同じ輪郭を持った）金属電極11、12が使用され、すでに言及されたようにプラズマが生成される。ワーカビース13は2つの電極11、12の間に発達したプラズマ体積14内に位置する。こうした場合、ある所定の応用にとって適当になるように、ワーカビース13は、（15において）電気的にアースされるか、または（16において）バイアスが印加されるかのいずれかである。ワーカビース13はも

や動作電極の一つとしての役割を果たさないので、図3aに適当に図示されているように、装置10は、正反対の電極11、12の間に適当に配置された電気的絶縁体ワーカビースをプラズマ洗浄するのにも使用することが可能である。図3bに示されているように、電極11、12との間にアースされた中間スクリーンを配置し、プラズマを含むための2つの分離した領域（これは必要に応じて、2

(19)

特表平11-507990

つの分離したワークピース、または同一のワークピースの両面を洗浄するの使用（することができる）を作り出すことも可能である。どちらの場合においても、洗浄の際に電極間のワークピースを支持するための適当な手段が提供される。さまざまな、薄い金属板、織物、そしてフィルムが（サポートとして）こうした目的の為に使用され、（ワークピースを支持するために）選択されたサポートは、（ワークピースを処理するための）生成されたプラズマを害することを回避することができるよう、隣接する電極の表面に十分に密接した状態に維持される。

図4は、本発明による、湾曲した、または3次元的なワークピースをプラズマ洗浄するための装置20について他の実施形態を示した図である。装置全体は、ワークピースの輪郭に沿った形状になっている電極を除いては、実質的にすでに記述された装置に対応している。この最後に、ワークピース21は電極の一つとして有利に作用する。図示されているように、片割れの電極22には、ワークピースの輪郭に沿った輪郭が与えられている。この形態において、すでに言及したように、電極21、22はそれぞれの無線周波（RF）電源の出力の正反対のフェーズに接続される。

図5aと図5bにおいてさらに示されているように、プラズマ洗浄装置20'（これは他の点では図4の装置20に類似している）の片割れの電極22'は、ワークピースの鋳型イメージとして都合よく与えられ、洗浄されるワークピースの輪郭に沿う。この配置において、ワークピース21（たとえば、湾曲した、または3次元的なワークピース）は再び電極の一つとして作用し、対応した形状に

ある片割れの電極22'と共に合わされる。片割れの電極22'は絶縁された表面23として与えられ、その上には、互いに離れ、かつ平行となつた複数のストリップ電極が配列する。この物理的配置には2つの異ったバージョンが可能であり、その各々は電気接続の方式に特色がある。図5aに示されているような一つの方式において、絶縁された金属表面23はRF電源の一つのフェーズに接続され、ストリップ電極24のすべてはRF電源の他方のフェーズに並列に接続される。この配置によって、電気力線がストリップ電極24と（それらの間にある絶縁層の下の）金属表面23との間でアーチを描く、準静電的な双極的形状が形成

される。一方、図5 bに示されたような第2の方式において、（電気伝導性のまたは電気絶縁性の）絶縁された表面23'は宙吊りになっている（開放されている）か、またはアースされているかのいずれかである。また平行なストリップ電極24は互い違いにRF電源の正反対のフェーズに接続されている。この配置により、電気力線が隣り合った平行なストリップ電極24の間でアーチを描く、電気的に安定した双極的な静電的形状が形成される。図5 cはストリップ電極24の、平坦プレートとして形成された基板への類似適用を示した図である。ストリップ電極24は、平坦な電極板上にプラズマを生成するために、異った配置で電源5に接続される。

図5 aおよび図5 bの実施形態において、RF電圧は、鋳型イメージの表面上に、プラズマを生成するのに十分な電場を生成することができるほどに十分に高く設定される。これは図5 cの平坦プレートの実施形態に同様に適用される。大気中においては、1センチ当たり約10キロボルトの電場レベルは、このことに対して十分である。低周波イオントラッピング機構に対して、RF周波数は比較的低く、約100Hzから約30kHzの間である。図5 dを参照すると、その周波数は、RF振動の半サイクルの間に、イオンが電極間の電気力線上に捕捉されるほど低いものであるべきである。しかし、同様に電子を捕捉するほど高いも

のであるべきではない（このとき、同型のプラズマの代りに花糸放電が形成され得る）。

本発明による鋳型イメージを使用することは、より単純な平坦なワークピースのみならず、2、3次元的な湾曲を有する複雑なワークピースを洗浄するには有益である。プラズマ洗浄用の鋳型イメージは、絶縁体または電気伝導体のいずれにしても、複雑な3次元的ワークピースを洗浄する際に使用することができる。

本発明によるプラズマ洗浄処理は、ほぼ1気圧（たとえば10トール(torr)）から15,000トール(20バール(barry))までの範囲)の大気または他のガスの中で、定常かつ一様なグロー放電プラズマを、以上に記述した手段またはそれと均等な手段で生成するステップと、ワークピース表面を適当な時間の間、プラズマの活性種に露出させる（直接的に当たるようにする）ステップとを含む

。こうして、炭化水素、油、塗化物、病原性微生物、強く結合した単分子膜、また酸素と反応するなにかの物質（あるいは他の活性種）などの汚染物質を、金属、プラスチック、ポリマ、薄い金属板や薄いフィルム、紙などを含む多数の素材から、洗浄、殺菌、そして接合の目的において、取り除くことができる。

2、3分程度の露出時間であれば一般的に十分である。こうした露出の結果、金属の、特性的な（定着水滴試験（Sessile Water Drop Test）により測定された）成長性の蒸留水接触角が（図6bに示されたように）約90°から10°未満まで改善されることが見出された。水滴の接触直径は同様に約3mmから約10mmにまで、あるいはそれ以上にまで改善される。こうして接触が低下することによって、金属表面からそれに結合した単分子膜を取り除くことが期待どうりの結果となり、表面を前例のないほど清潔にことができる。また、すぐれた殺菌性や、塗料、電気メッキ層、接着剤、そして他の被覆形態のすぐれた結合性が実現される。

ワークピースの露出時間はプラズマ密度（電力密度）の変動に関係しており、

それを変化させることによって調整される。たとえば、ある与えられた洗浄効果（水滴接触角）は、（1ミリワット／立方センチ程度の）低電力密度プラズマをより長い時間（7分から10分）適用することによって、あるいは、（100ミリワット／立方センチ程度の）より高い電力密度プラズマをより短い時間（数秒間）適用することによって実現することができる。こうしたこととは表面の初期における清潔さにも依存する。つまり、より汚い表面を洗浄するには、それほど汚くないもと比較して、いくぶん長い時間が必要である。実際、印加電圧はプラズマ電力密度よりもそれほど決定的ではない。通常の電場は一般的に1から12キロボルト／センチ（kV/cm）（たとえば、ヘリウムのようなガスに対しては2.5キロボルト／センチ、空気のような気体に対しては8.5キロボルト／センチ）の範囲にある。

好みしい処理ガスは空気（大気）である。その理由はコストがかからず、炭化水素の機械油から成る吸着された単分子膜（多くの種類の表面被覆、接着、そして結合を阻害する、金属に共通する汚染物質）を取り除くための酸化活性種を提

供することができるからである。必要に応じて、なにか気化するものも同様に使用することができる。酸素、酸素の混合気体、または酸素分子などを含んだ気体は多くの場合、最も効果的である。しかしながら、吸着された単分子膜が他の種類の活性種を必要とする物質を含むとき、他の処理ガスが適当である。たとえば、存在する単分子膜を取り除くのに還元空気が必要ならば、水素または他の還元ガスを使用することができる。一方、化学的な活性が無いほうが利益的ならば、ヘリウムまたは他の希ガスが使用される。

図7は、大気中の空気以外の気体から得られた活性種を使用して、ワーカービース26を洗浄するための本発明によるプラズマ洗浄装置25の実施の形態を示した図である。装置25は実質的には図2の装置10に相当する。しかしながら、この場合、電極11、12を含む領域は、作業空気(つまり、特定の応用のため

に選択されたガス)を閉じ込めるための適当な囲い27で囲まれている。囲い27はプレキシシート(商標名)またはガラスなどの他の均等素材によって有効に形成される。これらはどちらも、覗くことができるという透明性とともに、空気を閉じ込め、(プラズマの)紫外線放射を吸収できる能力については満足できる。必要に応じて、金属製の囲いも使用することができる。入り口28が作業ガスを受け入れるために提供され、対応する出口29は処理ガスを(その他、既知の方法で)放出するために提供される。作業ガスが、減少圧力または増大圧力のいずれかにおける空気であるときにも、囲い27は使用可能である。

#### (実施例)

以下の記述は、大気圧での一様なグロー放電プラズマ洗浄の一例を説明するものである。また、これは本発明を説明するためのものであって、本発明の範囲をなんら限定するために与えられるものではない。

本発明によるプラズマ洗浄処理が大気圧の空气中において実行された。平坦な金属サンプルが(平坦かつ平行な形態において)RF電極(つまり図1の装置)の一つとして使用された。サンプルは6×8センチ四方、厚さ15ミリ、工業界で広く使用されている鉄を含む軟鋼であった。これらのサンプルは2つの状態にあった。「受け取ったままの」状態において、サンプルは洗浄されておらず、ま

たは、製作工場で最終研磨の処理が施されていた。「洗浄された」状態において、サンプルは最初に適当な洗浄剤で洗浄され、その後、酸性浴の中で洗浄されていた。サンプル集合は両方とも、水滴試験において接触角が70°から90°であった。

サンプル集合は両方とも、その後、熱水、従来からのキッチン洗剤、そしてきめ細かなスチールウールによるこすり取りなどを含んだ、標準的な皿洗い処理が施された。こうした処理の後、サンプルの接触角および湿润性は実質的には変化

しなかった。水滴接触角は70°から90°の間のままであり、ぬれたときの水滴の接触直径は約3ミリであった。水滴がこれらのサンプル表面から蒸発したときは、表面は非酸化状態にあり、滑かで光沢もあり、そしていかにも磨かれたスチールのようであった。

サンプル集合は両方とも、その後、大気中において、3から6分間もの間、大気圧での一様なグロー放電プラズマにさらされた。こうした露出によって、水滴接触角は未処理の70°から90°の間から10°未満にまで低下した。露出時間とともにこれは変動するが、空気プラズマへの露出の3分間は接触角を大きく減少させるには十分であり、それゆえ、(サンプルへの結合を弱めることのある)吸着された単分子膜(おそらく炭化水素)を大きく除去することができた。

同様な条件の下での試験が、アルミニウム、ステンレススチール、プラスチック、そしてプラスチックフィルムなどを含んださまざまな素材により試され、そして30から60秒ほどの露出時間で同様な結果が得られた。こうした試験サンプルにおいて、小さな水滴接触角と湿润性が、3カ月以上の間、何の質低下の兆候も見られないまま維持された。

本発明の特徴を説明するためにここに記述および説明された部品の、詳細、素材および構成に関するさまざまな改変は、当業者にとって、以下の請求の範囲に記述される本発明の原理および範囲内において可能である。たとえば、本発明を改良して、新聞用紙を素早く乾燥させ(かつ固定し)、その後の使用における汚れを回避することも可能である。

(24)

特表平11-507990

【図 1】

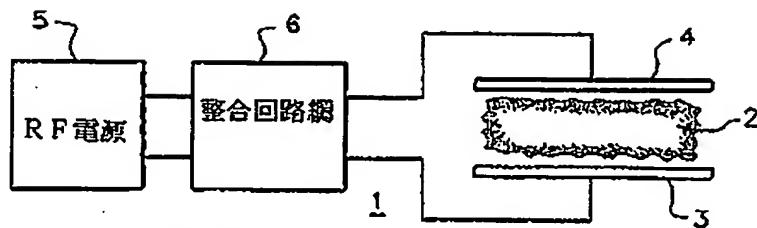


FIG. 1

【図 2】

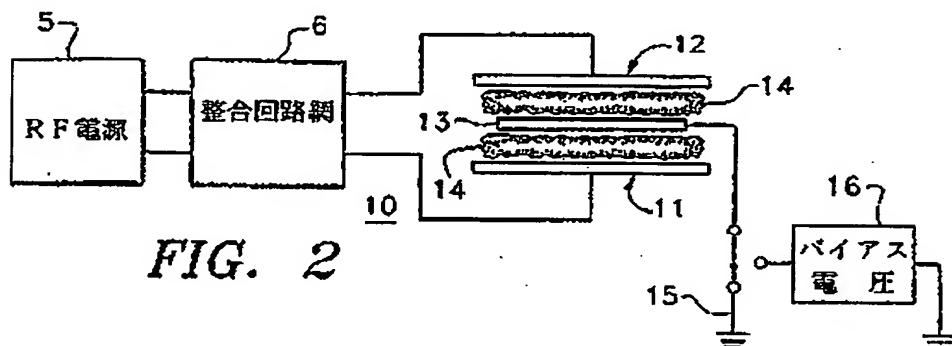


FIG. 2

【図 3】

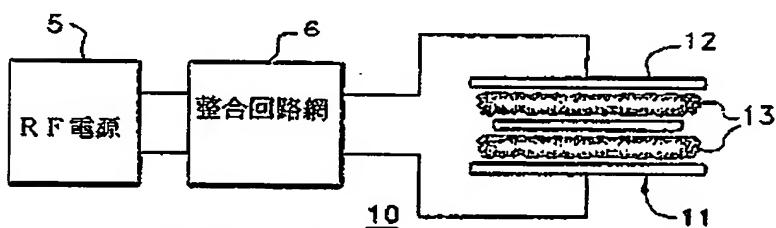


FIG. 3a

(25)

特表平11-507990

【図4】

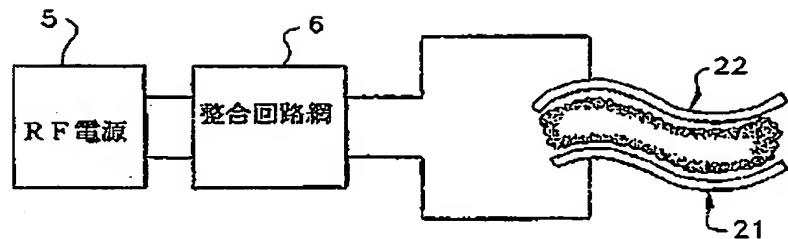


FIG. 4

(26)

特表平11-507990

【図 1】

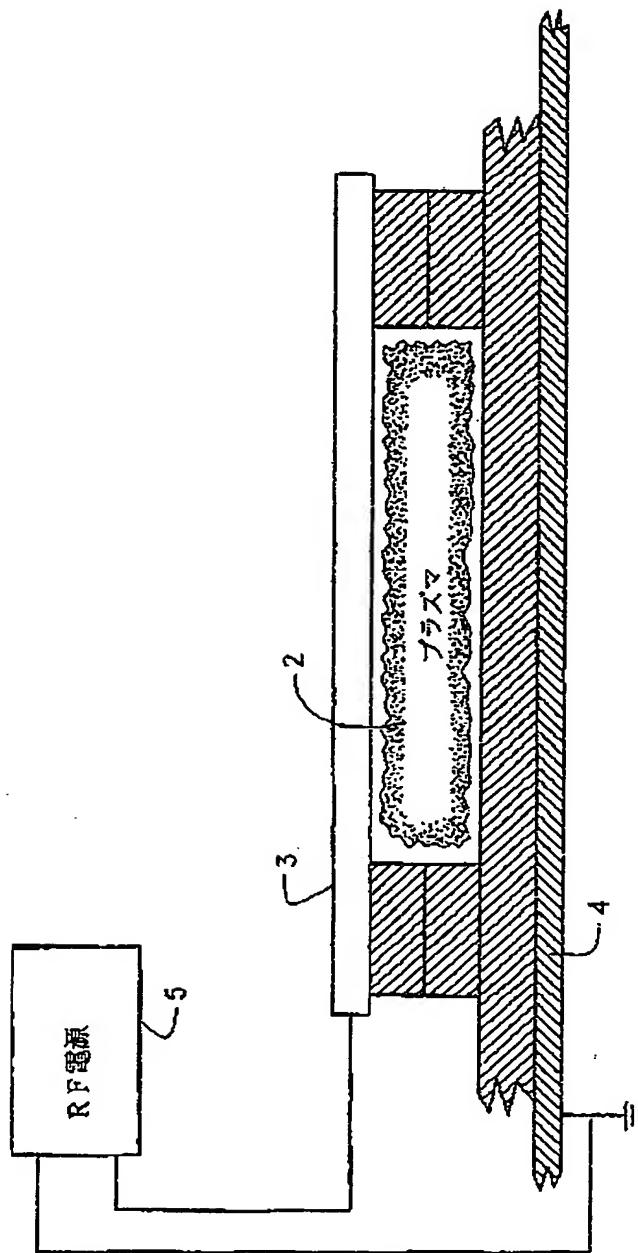


FIG. 1a

(27)

特表平11-507990

【図3】

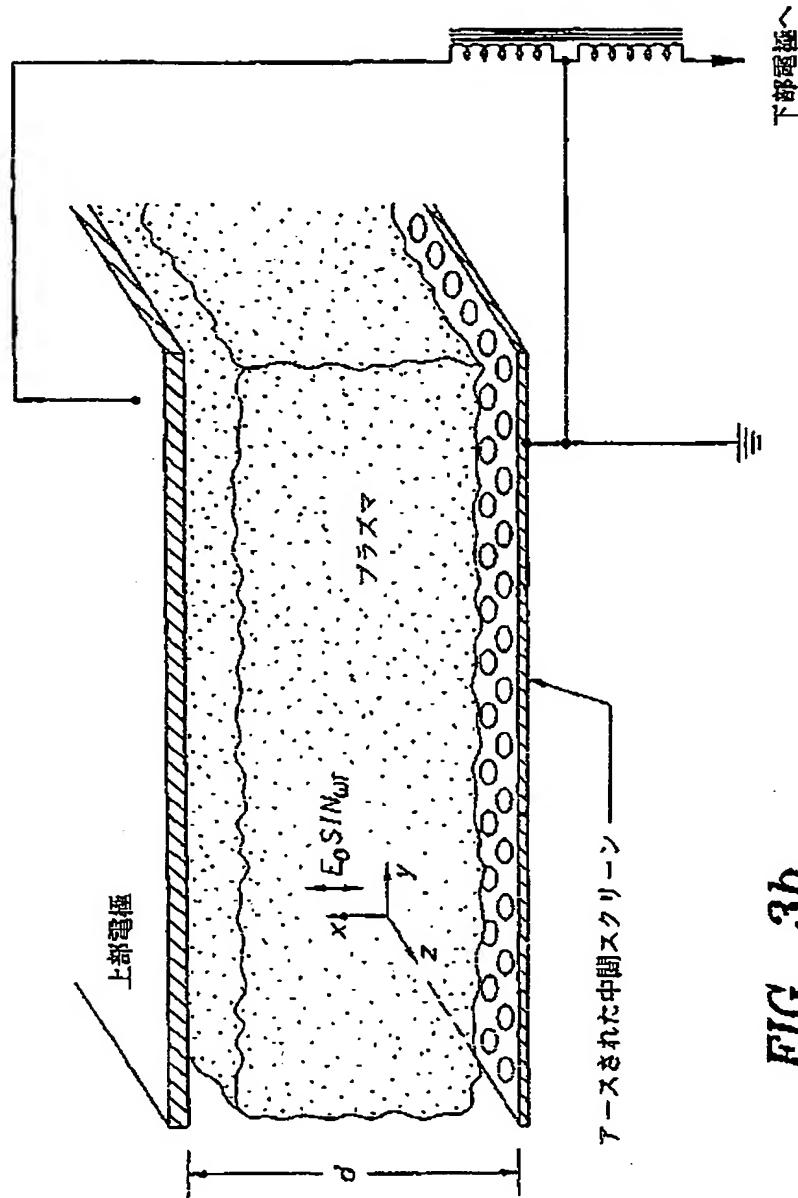


FIG. 3b

(28)

特表平11-507990

【図5】

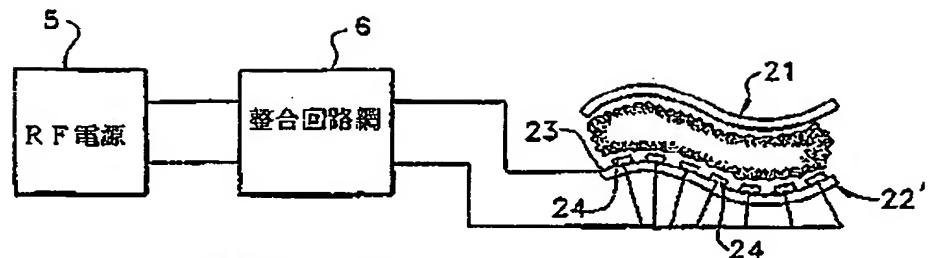


FIG. 5a

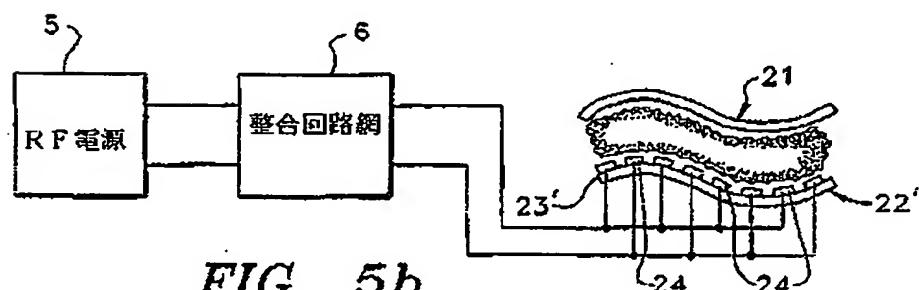


FIG. 5b

【図7】

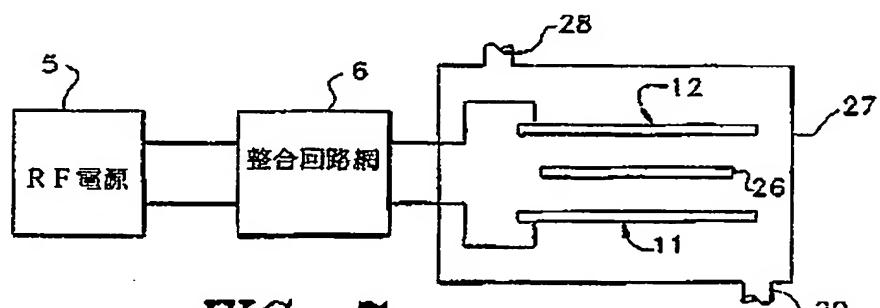


FIG. 7

(29)

特表平11-507990

【図5】

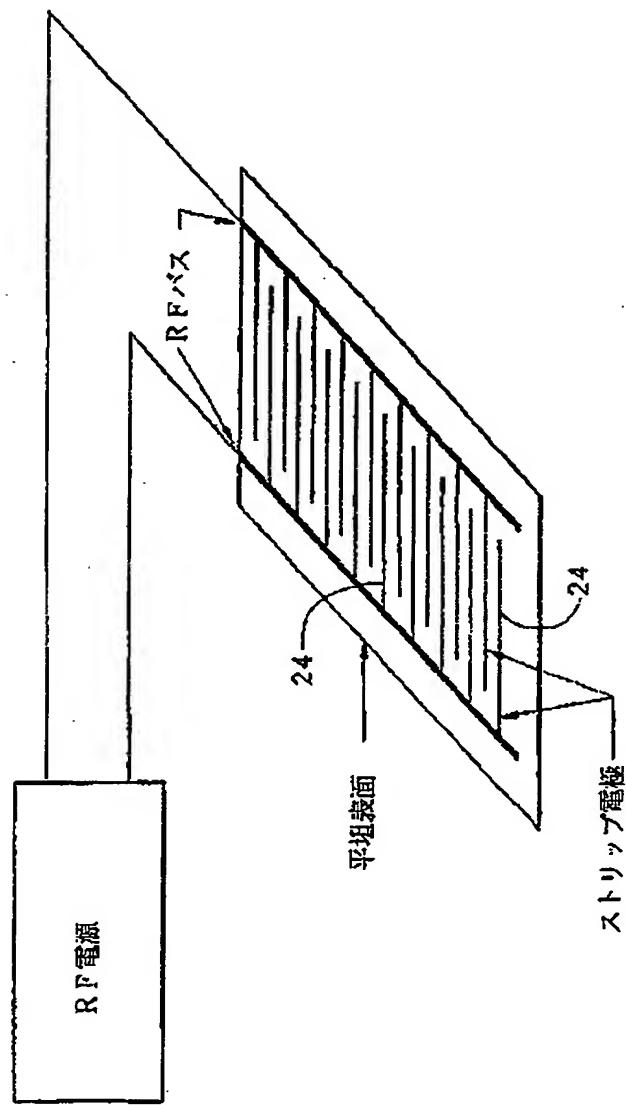


FIG. 5c

(30)

特表平11-507990

【図5】

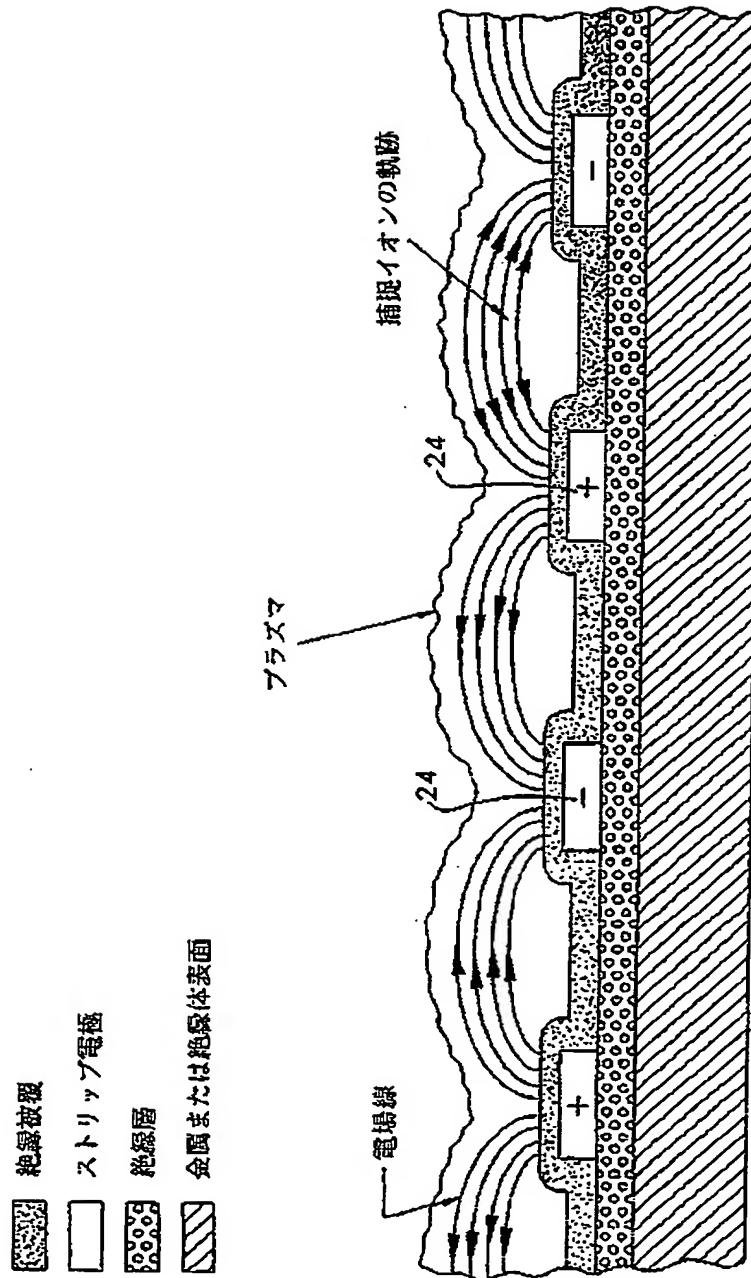


FIG. 5d

(31)

特表平11-507990

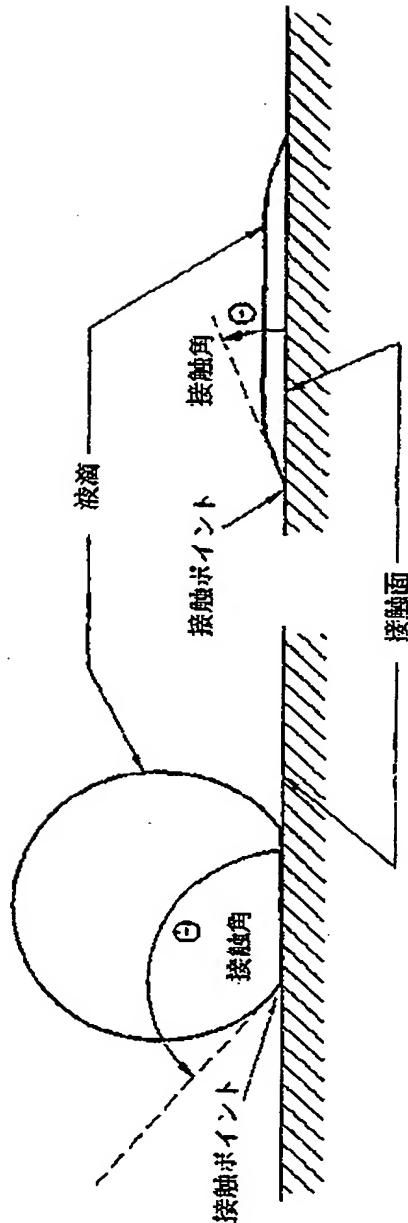
【図 6】

非潤滑的  
大接触角  
親水性あり

潤滑的  
小接触角  
親水性あり

FIG. 6a

FIG. 6b



(32)

特表平11-507990

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US96/00436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
(IPC6) - Please See Extra Sheet. US CL. 156/345, 643.1; 216/67, 72, 134/1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. 156/345, 643.1; 216/67, 72, 134/1		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US, A, 5,414,324 (ROTH ET AL) 09 May 1995, see entire document.	1-2, 4-7, 9-10, 17, 25, 30, 32-35, 47-49, 51
Y,E	US, A, 5,631,862 (OTSUBO ET AL) 02 July 1996, Column 3, lines 38-52, Column 5, lines 14-31, Column 6, lines 18-20, Column 7, lines 30-33.	1, 12-13, 26, 30, 53-54
Y	US, A, 4,804,431 (RIBNER) 14 February 1989, Column 1, lines 44-47.	3, 18-21, 27-28, 38-41, 50, 55
Y	US, A, 5,162,633 (SONOBE ET AL) 10 November 1992, see entire document.	8, 23, 30, 36-37, 43
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier documents presented in or after the international filing date which may contain documents on priority (claims) or which is used to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified) "C" documents relating to an oral disclosure, e.g. exhibition or other events "D" documents published prior to the international filing date but later than the priority date thereof		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 JULY 1996		27 AUG 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer SHARIDAN CARULLO Telephone No. (703) 308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

(33)

特表平11-507990

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/08436

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,465,547 (BELKE, JR. ET AL) 14 August, 1984, Column 1, lines 65-68, Column 4, lines 16-20.	11, 14-15, 29, 52, 56
Y	US, A, 5,272,417 (OHMI) 21 December, 1993, Column 17, lines 40-43.	22, 31, 42
Y	US, A, 5,403,453 (ROTH ET AL) 04 April 1995, see entire document.	16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)\*

(34)

特表平11-507990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US95/08436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC (6):

B44C 1/22; C03C 15/00, 25/00; H01L 21/305; C25F 1/00; C25F 3/00; B08B 3/12, 6/00, 7/00, 7/02

Form PCT/ISA/210 (errata sheet) July 1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.